

**ÜBER BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER STRUKTUR UND EINIGEN
PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON VERZWEIGTEN ÄTHERN**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde des
Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von
Dieter Groß
aus Essen

1972

ÜBER BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER STRUKTUR UND EINIGEN
PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON VERZWEIGTEN ÄTHERN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde des
Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dieter Groß
aus Essen

1. Referent: Prof. Dr. R. Riemschneider
2. Referent: Prof. Dr. H. Gnichtel

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 2. 1972

Tag der Promotion: 18. 2. 1972

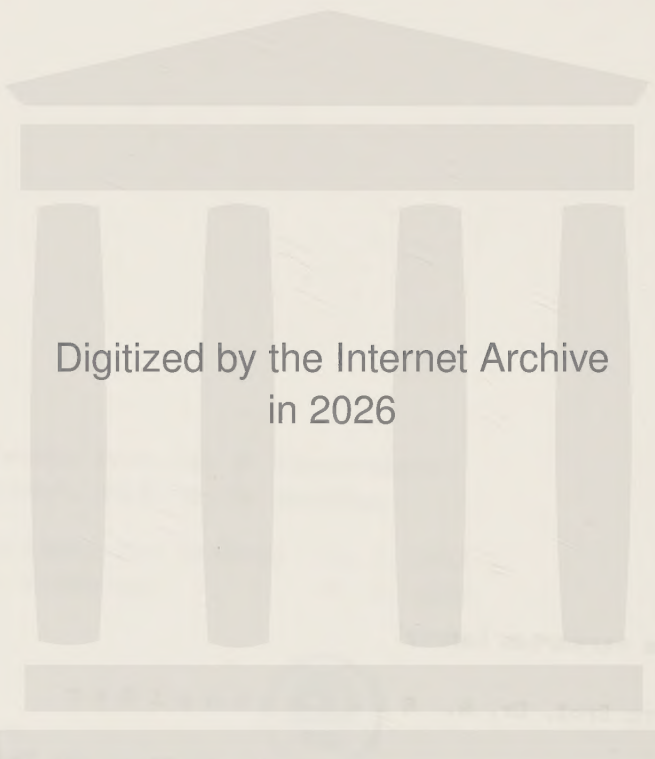


Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter
Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. R i e m s c h n e i d e r
an der Freien Universität Berlin angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. R i e m s c h n e i d e r
möchte ich an dieser Stelle für die Stellung des Themas,
für sein ständiges großes Interesse und seine Ratschläge
für die Durchführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen
Dank aussprechen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER STRUKTUR UND
EINIGEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON
VERZWEIGTEN ÄTHERN

Inhaltsübersicht

1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Die Dichte von verzweigten Äthern</u>	3
Die Dichte verzweigter aliphatischer Äther	5
Die Dichte von Äthern mit aromatischen Gruppen	8
Die Dichte α -verzweigter Benzyläther	9
Vergleich der Dichte von alkylsubstituierten Phenyläthern	12
3. <u>Verhalten verzweigter Äther in der Gaschromatographie</u>	15
Gaschromatographische Eigenschaften und Kohäsionskräfte	15
Das Verhalten verzweigter aliphatischer Äther	18
Gaschromatographische Eigenschaften der Phenyldialkyläther	21
Gaschromatographie alkylsubstituierter Alkylphenyläther	23
4. <u>IR-spektroskopische Untersuchungen an α-verzweigten Äthern</u>	26
Valenzschwingungsbanden der (COC)-Gruppe	26
Absorptionen von Äthern mit aromatischen Molekülteilen	30
Bandenlagen der ω -Phenyldialkyläther	32
Die Infrarotspektren kernsubstituierter Phenoläther	38
5. <u>Die Viskosität verzweigter Äther</u>	40
Neuere Anschauungen über das viskose Fließen	41
Viskosität α -verzweigter Dialkyläther	44
Gradkettige ω -Phenyldialkyläther	47
Kernsubstituierte Phenyläther	51

6. <u>Berechnung von Molekülradien</u>	53
Grundlagen und allgemeine Berechnungen für aliphatische Äther	53
Grundlage und Berechnung aromatenhaltiger Äther	57
7. <u>Diskussion der erhaltenen Ergebnisse</u>	61
8. <u>Zusammenfassung</u>	71
9. <u>Experimenteller Teil</u>	75
Viskosität	75
Dichte	75
Gaschromatographie	75
Infrarotspektren	75
Darstellung der höheren Alkylbromide	76
Darstellung verzweigter Alkohole	76
Darstellung der Äther	77
Tabelle der Analysenwerte	79
Tabelle der Viskositäten	80
Tabelle der Brechungsindices und Dichten	81
10. <u>Literaturverzeichnis</u>	82

1. Einleitung und Problemstellung

Es werden schon seit jeher Zusammenhänge zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften untersucht. Ziel dieser Forschung ist es, die Ursache für die physikalischen Daten auf die Atomgruppen der Moleküle zurückzuführen. Dadurch erhält man die Möglichkeit, stoffliche Eigenschaften von organischen Verbindungen vorauszusehen, bevor diese durch eine Synthese dargestellt sind. In umgekehrter Blickrichtung gestatten derartige Kenntnisse, aus den physikalischen Daten auf die Molekülstruktur zurückzuschließen und Konstitutionen zu ermitteln.

Arbeiten dieser Zielsetzung sind von R. Riemschneider und Mitarbeitern ¹⁻⁸⁾ durchgeführt worden, die sich vornehmlich mit den Eigenschaften von Äthern verschiedener Konstitution befaßten. Diese Stoffklasse steht den Kohlenwasserstoffen sehr nahe, so daß sich gute Vergleichsmöglichkeiten bieten. Durch das Vorliegen einer Sauerstoffgruppe ist es möglich, den Einfluß polarer Gruppen zu studieren.

Bei den vorliegenden Arbeiten handelte es sich um Untersuchungen an gradkettigen Verbindungen. Aus ihnen konnten Abschirmungseffekte auf mittelständige Äthergruppen erkannt werden, wobei Verminderungen der Kohäsionseigenschaften festgestellt wurden, die auf dem polaren Anteil der Moleküle beruhen.

Es lag nahe, diese Ergebnisse mit den physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu vergleichen, die auf verzweigte Moleküle zutreffen. In der Reihe der aromatischen Äther waren einige Besonderheiten bemerkt worden ¹³⁾, die eine starke Abhängigkeit der stofflichen Eigenschaften von der sterischen Anordnung und der intermolekularen Ausrichtung der Benzolringe erwarten ließen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Auswirkungen von

Molekülverzweigungen auf das physikalische Verhalten von Äthern in der flüssigen Phase festzustellen. Dazu wurden die Dichte und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten dieser Verbindungen untersucht. Um den Einfluß von Molekülgruppen auf die Kohäsionseigenschaften zu erfassen, wurden gaschromatographische und infrarot-spektroskopische Methoden angewandt. Diese Methoden sollten einen Einblick in die Kräfte verschaffen, die in den bisher ¹⁻⁸⁾ verwendeten Verfahren, z.B. Betrachtung von Siedepunkten und Oberflächenspannungen summarisch erfaßt wurden. Gerade bei der Dichte und der Viskosität spielen die Raumerfüllung der Moleküle und das freie Volumen der Flüssigkeiten eine Rolle, die durch die vorgenannten Methoden erkannt werden können.

Als Modellsubstanzen wurden Äther mit etwa 20 Kettenatome dargestellt, wobei es sich teils um homologe und teils um metamere ^{*)} Verbindungen handelte. Die relativ hohen Molekulargewichte wurden deshalb ausgewählt, weil in Verbindungen mit niedrigeren Kettengliederzahlen der Einfluß der Endgruppen sich sehr stark bemerkbar macht, so daß ihre Eigenschaften sich nicht in die Gesetzmäßigkeiten homologer Reihen einordnen lassen, und die niederen Äther sich nicht in vergleichbaren übereinstimmenden Zuständen befinden.

In den Schmelzen der zu untersuchenden Verbindungen liegen die Moleküle in teilweise geknäulter Form vor, deren Beschreibung in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften bisher bewußt vernachlässigt worden war. Mit der Betrachtung verzweigter Moleküle trat jedoch die Schwierigkeit auf, den quasi kompakteren Aufbau bei starker Verzweigung und die Geometrie von Äthern mit unterschiedlichen Verknüpfungsstellen von Seitenketten und Hauptkette zu charakterisieren. Es wurden die von K. Altenburg ⁵¹⁾ am Valenzkettenmodell entwickelten Berechnungen aufgegriffen und auf unser Problem angewendet.

^{*)} Strukturisomere einer Verbindungsklasse, die sich nur durch die verschiedenen Positionen von Atomen und Atomgruppen unterscheiden.

2. Die Dichte von verzweigten Äthern

Über den Dichtevergleich von homologen Verbindungen

Wenn die physikalischen Eigenschaften von chemischen Verbindungen vergleichend untersucht werden sollen, so ist die Wahl des Vergleichspunkts von größter Wichtigkeit. Es sollten Verbindungen nur dann miteinander verglichen werden, wenn sie sich in übereinstimmenden Zuständen befinden. So führen Untersuchungen am Siedepunkt oder bei der kritischen Temperatur zu Gesetzmäßigkeiten über die Additivität von Bindungs- und Atomanteilen, zu Gesetzmäßigkeiten zwischen Molvolumina und chemischer Konstitution.

Aus praktischen Erwägungen liegt es nahe, einen Bezugspunkt zu wählen, der in einem bequem zu handhabenden Temperaturbereich liegt. Soll die gewählte Temperatur sinnvolle Beziehungen erlauben, so muß hinreichend gewährleistet sein, daß die zu untersuchenden Stoffe sich in übereinstimmenden Zuständen befinden. Wir haben die Normaltemperatur 20°C als Bezugspunkt gewählt. Damit bei dieser Temperatur ähnliche Zustände vorliegen, haben wir Verbindungen hergestellt, die möglichst ähnlich beschaffen sind. So hat der Temperaturkoeffizient der Dichte für alle verglichenen Verbindungen eine ähnliche Größenordnung und ist in dem Bereich von 20°C - 100°C in erster Näherung für eine Verbindung konstant.

Es konnte schon früher gezeigt werden, daß die Dichte von Verbindungen, die homologen Reihen angehören, der Gleichung gehorcht: ⁵⁶⁾

$$D^t = (D^t)_\infty + \frac{a^t}{Z}$$

Sie stimmt mit den von J. Smittenberg und D. Mulder ⁹⁾ gefundenen Beziehungen zwischen Kettengliederzahlen (Z) und Dich-

ten bzw. Brechungsindices von Kohlenwasserstoffen praktisch überein. Der Grenzwert $(D^t)_\infty$ ist temperaturabhängig, jedoch ist sein Wert für alle chemischen Verbindungen nahezu gleich. Die Gültigkeit der Beziehung ist auf größere Z-Werte beschränkt. Die Anfangsglieder jeder homologen Reihe zeigen ein abweichendes Verhalten. Nach den bisherigen Erfahrungen ist jedoch die Gleichung für Z-Werte größer als acht in allen Fällen erfüllt. Die a^t -Werte sind für verschiedene homologe Reihen unterschiedliche, charakteristische Konstanten.

Das Verhalten der Dichte in homologen Reihen wird in erster Linie durch das kontinuierliche Anwachsen der CH_2 -Kette bestimmt. Wenn wir ein additives Verhalten von Gruppeninkrementen voraussetzen, was auch tatsächlich der Fall ist, so sollte der zunehmende Einfluß der CH_2 -Gruppen sich bei steigender Kettengliederzahl immer stärker bemerkbar machen. Bei einer gewissen Anzahl von CH_2 -Gruppen werden diese dichtebestimmend. Dieser Wert wird in jeder homologen Reihe erreicht und wird durch $(D_4^t)_\infty$ dargestellt.

Bei niederen Gliedern einer homologen Reihe überwiegt die Anzahl von Nicht- CH_2 -Gruppen. Zu den letzteren sind dabei neben funktionellen Gruppen auch primäre, tertiäre und quaternäre C-Bindungen zu zählen. Es ist einzusehen, daß die lineare Beziehung zwischen Dichte und reziproker Kettengliederzahl nur oberhalb einer gewissen Kettenlänge gilt, wobei die Grenze des Gültigkeitsbereichs in erster Linie vom Anteil der Nicht- CH_2 -Gruppen am Gesamtmolekül bestimmt wird. Hierbei ist ferner darauf hinzuweisen, daß diese ersten Glieder einer homologen Reihe sich nicht bei derselben Temperatur mit den höheren in vergleichbaren Zuständen befinden.

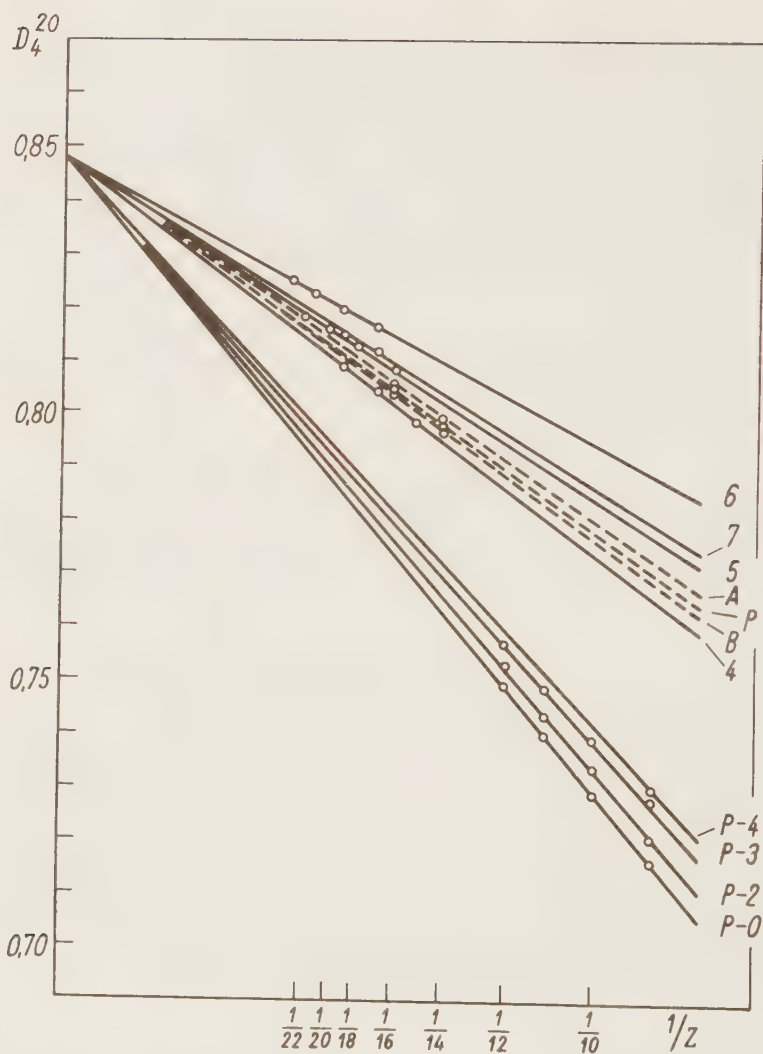
Wie W. Grunow ³⁷⁾ zeigen konnte, war die Dichte von symmetrischen Di-n-alkyläthern geringer als die der unsymmetrischen gradkettigen Äther gleichen Molekulargewichts. Mit Ausnahme

der Methyläther fielen die Werte für die isomeren Äther mit einer Verschiebung des Äther-Sauerstoffatoms zur Kettenmitte ab. Es ergaben sich in der Reihenfolge Methyl- ($a^{20} = -0,60$ [g/ml]), Äthyl- ($-0,68$) und n-Propylalkyläther ($-0,70$) abfallende a^t -Steigungsfaktoren. Eine weitere Annäherung des Sauerstoffatoms zur Kettenmitte erniedrigte die Werte nicht mehr augenfällig. Als Grenzwert kann der Steigungsfaktor $a^{20} = -0,70$ für die Reihe der symmetrischen Äther angenommen werden. Die Regel, daß die Verschiebung einer funktionellen Gruppe zur Molekülmitte in unverzweigten Verbindungen eine Erniedrigung der Dichte bewirkt, scheint allgemein gültig zu sein und ist u.a. auch an isomeren Nitroverbindungen zu beobachten ¹⁰⁾.

Die durch die unterschiedliche Stellung von funktionellen Gruppen auftretenden Dichteänderungen wurden durch die steigende Abschirmung von Dipolkräften durch die Alkylreste erklärt. Die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen sollte dementsprechend geringer werden.

Die Dichte verzweigter aliphatischer Äther

Die von uns dargestellten sekundären Äther zeigen ein abweichendes Verhalten. Die a^{20} -Werte steigen bis zum Hexyläther an, während beim Heptyläther der a^{20} -Wert wieder merklich abfällt. Die Dichte als Funktion der reziproken Kettengliederzahl ist im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen in der Darstellung 1 abgebildet. Der ermittelte $(D^{20})_{\infty}$ -Grenzwert entspricht dem bekannten Wert $0,848$ [g/ml].



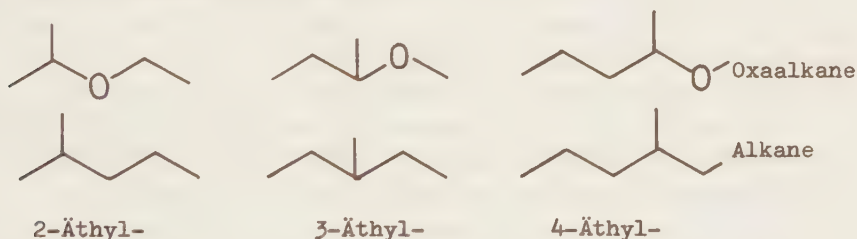
Darstellung 1: Dichte als Funktion der reziproken Kettengliederzahl

- P-x = in Stellung x äthylverzweigte Paraffine
 4, 5, 6, 7 = sek-Butyl-, Pentyl-3-, Hexyl-3-, Heptyl-3-alkyläther
 A, P, B = n-Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-n-alkyläther

Tabelle 1: a^{20} -Steigungsfaktoren von Äthern sekundärer Alkohole sowie äthylverzweigter Kohlenwasserstoffe

Verbindungsreihe	a^{20} [g/ml]	Verbindungsreihe	a^{20} [g/ml]
sek.-Butyl-alkyläther	- 0,74	2-Äthylalkane	- 1,15
Pentyl-(3)-alkyläther	- 0,57	3-Äthylalkane	- 0,93
Hexyl-(3)-alkyläther	- 0,53	4-Äthylalkane	- 0,92
Heptyl-(3)-alkyläther	- 0,61		

Das Verhalten der verzweigten Dialkyläther kann auf ein Zusammenwirken von Einflüssen der Kettenverzweigungen und der Äthergruppe zurückgeführt werden. Indem wir die Äther als Oxaalkane auffassen und die Bezifferung entsprechend den Kohlenwasserstoffen vornehmen, läßt sich der Vergleich mit den Kohlenwasserstoffen augenfällig darstellen.



Die Verschiebung der Stellung einer Äthylgruppe zur Molekülmitte ruft bei isomeren Kohlenwasserstoffen eine Erhöhung der a^t -Werte hervor, die für die äthylverzweigten Verbindungen in 4-Stellung schon nahe einem Maximum liegen. Die a^t -Werte sind dann praktisch von einer weiteren Alkyl-Verschiebung zur Molekülmitte unabhängig. Dieses Verhalten prägt sich den äthylverzweigten Äthern auf, so daß die Dichte der verzweigten Äther ebenfalls größer wird. Diese Dichteerhöhung erreicht auch bei den 4-Äthyl-oxaalkanen (Hexyl-(3)-äther) ihren größten Wert. Da der Verzweigungseffekt dann zu keiner weiteren Steigerung

der Dichte führt, beginnt sich eine Dichteabnahme durchzusetzen, die in der zunehmenden Annäherung des Dipols zur Kettenmitte begründet ist. Dies bewirkt eine Abnahme des a^{20} -Wertes für die 5-Äthyl-oxaalkane (Heptyl-(3)-alkyläther). Die quantitative Beschreibung des Dichteverhaltens läßt sich jedoch nicht additiv aus dem Verhalten der gradkettigen Äther und der verzweigten Paraffine ableiten. Es wird z.B. die Polarisierbarkeit der die Seitenkette bildende Äthylgruppe vom Äthersauerstoff beeinflusst. Deren Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen wird sich deshalb quantitativ verschieden von der einer Äthylgruppe in verzweigten Alkanen äußern. Die Möglichkeit einer Übertragung von den an Paraffinen gewonnenen Inkrementen ist daher nur qualitativ möglich.

Die Dichte von Äthern mit aromatischen Gruppen

Die an homologen Reihen von verzweigten aliphatischen Äthern festgestellten Zusammenhänge sind im wesentlichen auch durch den Vergleich von isomeren Verbindungen mit gleichen Strukturelementen und Bindungsverhältnissen zu ermitteln. Diese als Metamere bezeichneten Verbindungen sollten in hohem Maße sich in übereinstimmenden Zuständen befinden. Es wurde daher das Prinzip des Vergleichs von homologen Reihen zugunsten der vergleichenden Untersuchung metamerer Verbindungen verlassen.

Die Alkylbenzole weisen gegenüber den Alkanen eine wesentlich erhöhte Dichte auf, die auf die erhöhten Dispersionskräfte des Benzolrings zurückgeführt werden kann. Seine ebene Struktur begünstigt daneben noch eine größere Annäherung von Molekülen und bewirkt eine dichtere Packung und eine Erniedrigung des Molvolumens, (Eicosan D_4^{20} 0,7853 [g/ml], Tetradecylbenzol D_4^{20} 0,8549 [g/ml] ¹¹⁾). Auffällig ist, daß in der homologen Reihe der Alkylbenzole kaum eine Dichteänderung auftritt. So verringert sich die Dichte vom Octyl- zum Eicosylbenzol

nur um 0,0018 [g/ml]. Die Werte liegen in der Größenordnung des $(D_4^{20})_{\infty}$ -Wertes. Die Packung ist demnach ähnlich dicht wie die der Endstufe jeder homologen Reihe. Die den Alkylbenzolen entsprechenden Äther haben dagegen eine größere Dichte als die Kohlenwasserstoffe und entsprechen damit den schon in der aliphatischen Reihe erkannten Beobachtungen. Auffällig ist, daß die Phenyl- und Benzyläther gleichen Molekulargewichts nahezu die gleiche Dichte haben. Jedoch tritt in Verbindungen höheren Molekulargewichts eine größere Dichte bei den Phenyläthern

Tabelle 2: Dichte isomerer Phenyl- und Benzyläther ¹²⁾

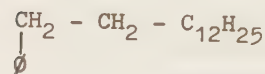
Benzole	D_4^{20} [g/ml]	Phenyläther	D_4^{20} [g/ml]	Benzyläther	D_4^{20} [g/ml]
Propyl-	0,8620	Äthyl-	0,9651	Methyl-	0,9649
Butyl-	0,8601	Propyl-	0,9474	Äthyl-	0,9478
Hexyl-	0,8575	Amyl-	0,9270	Butyl-	0,9227

auf. Dieser Effekt wird durch Wechselwirkungen zwischen Benzolring und Äthergruppe innerhalb des Moleküls erklärt. So macht auch eine größere räumliche Entfernung beider Gruppen sich in der Dichte bemerkbar, die in der Reihe der Benzyl- (D_4^{20} 0,8882 [g/ml]), β -Phenyläthyl- (D_4^{20} 0,8860 [g/ml]) und γ -Phenylpropylalkyläther- (D_4^{20} 0,8839 [g/ml]) abfällt. Dieser Dichteverlauf ist dem Gang in der aliphatischen Ätherreihe analog, jedoch sind die Unterschiede wesentlich geringer.

Die Dichte α -verzweigter Benzyläther

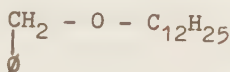
Nachdem gezeigt werden konnte, daß die intramolekulare Nähe von Benzolring und Äthergruppe sich auf die Dichte auswirkt, entsteht die Frage nach den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Bestände etwa eine bevorzugte Aggre-

gation zwischen Äther- und Benzolgruppen verschiedener Moleküle ¹³⁾, so sollten sterische Effekte diese Anlagerungen oder Ausrichtungen erheblich stören. Es wurden deshalb isomere, α -verzweigte Benzyläther untersucht.



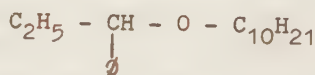
I

D_4^{20} 0,8549 *)



II

D_4^{20} 0,8882 *)



III

D_4^{20} 0,8772 *)



IV

D_4^{20} 0,8804 *)



V

D_4^{20} 0,8825 *)

*) [g/ml]

Die verschiedenen Benzyläther lassen sich als eine Folge metamerer Verbindungen auffassen, die dadurch entstanden ist, daß die Benzylgruppierung um jeweils zwei Einheiten in der Richtung zur Kettenmitte verschoben worden ist. Beim Übergang vom Benzyl-n-dodecyläther (II) zum α -Äthylbenzyldecyläther (III) findet eine starke Erniedrigung der Dichte statt. Die Dichte nimmt dann für die nächsten Verbindungen der Folge wiederum zu. Die Dichte des unverzweigten Äthers (II) wird jedoch nicht mehr erreicht.

In der Reihe dieser metameren Verbindungen ist die Verschiebung der Äthergruppen immer mit der des Phenylrestes verknüpft. Eine elektronische Wechselwirkung zwischen beiden Gruppen innerhalb des Moleküls sollte deshalb immer in gleicher Größe erhalten bleiben. Aus der zunehmend mittelständigen Äthergruppe wäre ein Abfall der Dichte zu erwarten. Der beobachtete Effekt liegt jedoch in entgegengesetzter

nur um 0,0018 [g/ml]. Die Werte liegen in der Größenordnung des $(D_4^{20})_{\infty}$ -Wertes. Die Packung ist demnach ähnlich dicht wie die der Endstufe jeder homologen Reihe. Die den Alkylbenzolen entsprechenden Äther haben dagegen eine größere Dichte als die Kohlenwasserstoffe und entsprechen damit den schon in der aliphatischen Reihe erkannten Beobachtungen. Auffällig ist, daß die Phenyl- und Benzyläther gleichen Molekulargewichts nahezu die gleiche Dichte haben. Jedoch tritt in Verbindungen höheren Molekulargewichts eine größere Dichte bei den Phenyläthern

Tabelle 2: Dichte isomerer Phenyl- und Benzyläther ¹²⁾

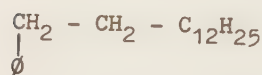
Benzole	D_4^{20} [g/ml]	Phenyläther	D_4^{20} [g/ml]	Benzyläther	D_4^{20} [g/ml]
Propyl-	0,8620	Äthyl-	0,9651	Methyl-	0,9649
Butyl-	0,8601	Propyl-	0,9474	Äthyl-	0,9478
Hexyl-	0,8575	Amyl-	0,9270	Butyl-	0,9227

auf. Dieser Effekt wird durch Wechselwirkungen zwischen Benzolring und Äthergruppe innerhalb des Moleküls erklärt. So macht auch eine größere räumliche Entfernung beider Gruppen sich in der Dichte bemerkbar, die in der Reihe der Benzyl- (D_4^{20} 0,8882 [g/ml]), β -Phenyläthyl- (D_4^{20} 0,8860 [g/ml]) und γ -Phenylpropylalkyläther- (D_4^{20} 0,8839 [g/ml]) abfällt. Dieser Dichteverlauf ist dem Gang in der aliphatischen Ätherreihe analog, jedoch sind die Unterschiede wesentlich geringer.

Die Dichte α -verzweigter Benzyläther

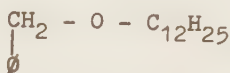
Nachdem gezeigt werden konnte, daß die intramolekulare Nähe von Benzolring und Äthergruppe sich auf die Dichte auswirkt, entsteht die Frage nach den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Bestände etwa eine bevorzugte Aggre-

gation zwischen Äther- und Benzolgruppen verschiedener Moleküle ¹³⁾, so sollten sterische Effekte diese Anlagerungen oder Ausrichtungen erheblich stören. Es wurden deshalb isomere, α -verzweigte Benzyläther untersucht.



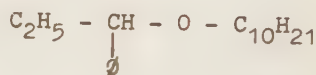
I

D_4^{20} 0,8549 *)



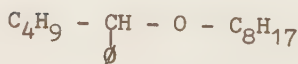
II

D_4^{20} 0,8882 *)



III

D_4^{20} 0,8772 *)



IV

D_4^{20} 0,8804 *)



V

D_4^{20} 0,8825 *)

*) [g/ml]

Die verschiedenen Benzyläther lassen sich als eine Folge metamerer Verbindungen auffassen, die dadurch entstanden ist, daß die Benzylgruppierung um jeweils zwei Einheiten in der Richtung zur Kettenmitte verschoben worden ist. Beim Übergang vom Benzyl-n-dodecyläther (II) zum α -Äthylbenzyldecyläther (III) findet eine starke Erniedrigung der Dichte statt. Die Dichte nimmt dann für die nächsten Verbindungen der Folge wiederum zu. Die Dichte des unverzweigten Äthers (II) wird jedoch nicht mehr erreicht.

In der Reihe dieser metameren Verbindungen ist die Verschiebung der Äthergruppen immer mit der des Phenylrestes verknüpft. Eine elektronische Wechselwirkung zwischen beiden Gruppen innerhalb des Moleküls sollte deshalb immer in gleicher Größe erhalten bleiben. Aus der zunehmend mittelständigen Äthergruppe wäre ein Abfall der Dichte zu erwarten. Der beobachtete Effekt liegt jedoch in entgegengesetzter

Richtung. Er muß demnach durch den stärkeren Einfluß der Kettenverzweigung gegenüber der Äthergruppe überdeckt werden und sollte bei einem Vergleich mit entsprechenden Kohlenwasserstoffen deutbar sein.

Tabelle 3: Dichte von Phenyl-dodecanen ¹²⁾

Dodecane	D_4^{30} [g/ml]	D_4^{40} [g/ml]
1-Phenyl-	0,8502	-
3-Phenyl-	0,8466	0,8376
5-Phenyl-	0,8485	0,8406
6-Phenyl-	0,8477	0,8392

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, findet auch in der Alkylbenzolreihe eine Dichteänderung beim Übergang vom unverzweigten zu den α -verzweigten Isomeren statt, die im verstärkten Maße bei den entsprechenden Äthern (II) und (III) erkennbar ist. Dieser Abfall der Dichte kann dadurch erklärt werden, daß die Einführung einer Kettenverzweigung eine Wechselwirkung der Benzolringe sterisch beeinträchtigt. Durch die Verzweigung in nächster Nähe des Ringsystems wird die Wahrscheinlichkeit einer intermolekularen Annäherung von zwei Benzolringen herabgesetzt und der mittlere Abstand zwischen zwei Benzolringen vergrößert. Dies bewirkt die Verringerung der Dichte. Dieser Effekt ist in beiden Stoffklassen zu beobachten, wirkt sich in der Ätherreihe nur stärker aus. Der Verzweigungseffekt erreicht schnell das Maximum seiner Wirksamkeit. Ist der Phenylrest in der Nähe der Kettenmitte, so bestehen zwischen Isomeren unterschiedlicher Stellung keine nennenswerten Unterschiede mehr hinsichtlich einer sterischen Hinderung. Daneben muß noch ein zweiter gegenteiliger Effekt berücksichtigt werden, der auf dem Knäulungsradius beruht. Rückt der Benzolkern zur Kettenmitte, so nimmt der wahrscheinliche, mittlere Radius

des geknäulten Moleküls ab und das Molekül erscheint quasi kompakter, kugelähnlicher. Dadurch erfolgt eine dichtere Packung der Moleküle zu Lasten des intermolekularen freien Volumens und ein Anstieg der Dichte.

Vergleich der Dichte von alkylsubstituierten Phenyläthern

Die zuletzt behandelten Verbindungen unterschieden sich in der Stellung eines Phenylrestes in der Seitenkette. Eine andere Möglichkeit, metamere Verbindungen mit unterschiedlicher Stellung des Phenylrestes darzustellen, geht über die Zweitsubstitution des Phenylrestes. Bei einer Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette eines Substituenten zu ungunsten des zweiten erhält man metamere Verbindungen mit einer unterschiedlichen Stellung des Benzolrings in der Kette. P.Studt ¹⁴⁾ konnte zeigen, daß für derart aufgebaute Kohlenwasserstoffe kaum ein Dichteunterschied bestand. Nur bei einer extrem kurzen Seitenkette wurde eine geringfügige Dichteerhöhung beobachtet. Die sterischen Verhältnisse spielen also in diesem Fall praktisch keine Rolle. Die Dichte wird demnach in erster Linie von den Dipolmomenten bestimmt. Das von Alkylgruppen induzierte Moment nimmt in der Reihe Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, tert.-Butylbenzol zu. Liegen zwei Substituenten vor, so addieren sich die Dipolmomente vektoriell.

$$\mu_{\text{gesamt}} = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \cdot \mu_2 \cos \beta$$

So sollten bei p-disubstituierten Dialkylbenzolen nur geringe Dipolmomente auftreten, während die entsprechenden Ortho-Verbindungen größere Momente aufweisen. Daraus ergibt sich für sie eine größere Dichte.

Tabelle 4: Dichten von dialkylsubstituierten Benzolen ($C_{11}H_{16}$)

Benzole	D_4^{20}	Benzole	D_4^{20}
1-CH ₃ -2-n-C ₄ H ₉	0,871	1-CH ₃ -4-n-C ₄ H ₉	0,857
1-CH ₃ -2-tert.-C ₄ H ₉	0,8897	1-CH ₃ -4-tert.-C ₄ H ₉	0,8612
1-C ₂ H ₅ -2-n-C ₃ H ₇	0,8744	1-C ₂ H ₅ -4-n-C ₃ H ₇	0,8594
1-C ₂ H ₅ -2-iso-C ₃ H ₇	0,888	1-C ₂ H ₅ -4-iso-C ₃ H ₇	0,8585

Die Dipolmomente der entsprechenden Phenyläther sind schwieriger abzuschätzen, da der Vektor des Dipolmoments nicht mit der Richtung der Bindungsachse zusammenfällt; so ist z.B. das Dipolmoment des p-Dimethoxybenzols ($\mu = 1,81$ D) größer als das der ortho-substituierten Verbindung ($\mu = 1,31$ D).¹⁵⁾ Es ist nach den bisherigen experimentellen Ergebnissen wahrscheinlich, daß die p-Alkylphenyläther ebenfalls ein größeres Dipolmoment als die o-Äther aufweisen (o-Kresylmethyläther $\mu = 1,00$ D, p-Kresylmethyläther $\mu = 1,20$ D, dgl. die Äthyläther¹⁶⁾). Auch zeigten unsere gaschromatographischen Untersuchungen, daß sie das größere Kohäsionsvermögen besitzen.

Die Dichten der kernsubstituierten Phenylalkyläther liegen über denen der unsubstituierten Aryläther. Bei ihnen ist das Gesamtmoment größer als das der unsubstituierten Phenylalkyläther und führt zu einer stärkeren Anziehung der Moleküle.

Tabelle 5: Dichten von Alkyläthern monosubstituierter Alkylphenole $C_{19}H_{32}O$

Äther	Dichte D_4^{20} von Aryläthern mit	
	ortho-Substituent	para-Substituent
Kresyldodecyl-	0,8977	0,8960
2,6- bzw. 2,4-Dimethylphenylundecyl-	0,8921	0,8946
Äthylphenylundecyl-	0,8908	0,8929
tert.-Butylphenyl-nonyl-	0,8975	0,8922

Vergleichen wir die Dichten der in Parastellung alkylierten Verbindungen, so ist ein Abfall der Dichte zu beobachten, wenn die Kettenlänge des Alkylsubstituenten zu Lasten der Alkoxygruppe wächst. Dies läßt sich durch die kleiner werdende Differenz zwischen den Momenten der Alkyl- und Alkoxygruppe erklären. Das resultierende Dipolmoment für die Verbindung wird somit kleiner und die Packung der Moleküle weniger dicht.

Das Verhalten der ortho-alkylierten Phenylalkyläther ist wenig übersichtlich. Jede bei Ortho-Substitution auftretende sterische Hinderung der freien Drehbarkeit um die ($C_{ar}-O$)-Bindung führt zu einer Drehung der Ebene der Ätherbindungen aus der des Benzolrings. Dies bewirkt eine Richtungsänderung des Dipolvektors der Äthergruppe und eine Veränderung des Gesamtdipolmoments des Moleküls, unabhängig vom absoluten Betrag. Die Größe dieses Effekts ist naturgemäß von der Art des Substituenten abhängig und in seiner Auswirkung verschieden. Ferner bewirkt eine sterische Hinderung der Substituenten eine Veränderung der nächstmöglichen Abstände zweier Moleküle. Ziehen

wir zu einer Deutung die Reihenfolge der Retentionsvolumina auf einer unpolaren Säule heran, die etwa dem Siedeverhalten der Verbindungen entspricht, dann ist auffällig, daß innerhalb dieser Reihe die Äther mit größerer Dichte geringere Siedepunkte besitzen. Demnach sind die Dichteunterschiede in diesem Fall nicht so sehr von den durch die Siedepunkte beschriebenen Kohäsionseigenschaften abhängig. Es liegt dann der Schluß nahe, daß die Raumerfüllung der einzelnen Moleküle hier von ebenso großer Bedeutung ist. Beide Einflüsse können sich nicht in übersehbarer Weise entgegengesetzt oder gleichsinnig auf die Dichte auswirken, so daß die Verhältnisse nicht überschaubar werden.

Verhalten verzweigter Äther in der Gaschromatographie

Gaschromatographische Eigenschaften und Kohäsionskräfte

Ein Vergleich von Flüssigkeiten hinsichtlich der in ihnen vorliegenden Kohäsionskräfte kann durch die Untersuchung der Siedeeigenschaften durchgeführt werden. Die Siedepunkte hängen nämlich von den Molekulargewichten, dem polaren Charakter und der Gestalt der Moleküle ab. Die Siedepunkte der dargestellten Äther liegen jedoch in einem Bereich von 180 - 200°C bei Wasserstrahlvakuum. Die Reproduzierbarkeit erschien im vorliegenden Fall nicht so gut gewährleistet, daß Zusammenhänge mit der Konstitution der Verbindung ersichtlich waren. Daher wurde versucht, durch gaschromatographische Untersuchungen die Kohäsionseigenschaften der Äther zu vergleichen, wobei die am weitesten verbreitete Gas-Flüssigkeits-Chromatographie Anwendung fand.

In der Gaschromatographie wird eine Substanz in ein Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Lösung und einer gasförmigen Mischung gebracht. Diese Flüssigkeit (stationäre Phase)

befindet sich als dünner Film auf einem inerten Trägermaterial innerhalb einer Säule. Durch die verbleibenden Hohlräume strömt das Trägergas, das sich meistens nur wenig in der stationären Phase löst. Eine kleine Menge eines flüssigen Gemisches wird in den Säulen Anfang injiziert und momentan verdampft. Jede Substanz einer Mischung verteilt sich zwischen gasförmiger und flüssiger Phase und bildet eine im Gasstrom durch die Säule wandernde Zone, deren Geschwindigkeit durch die Verteilungskoeffizienten

$$k_i = \frac{x_i'}{x_i} \quad \begin{array}{l} x_i' = \text{Molenbruch in der Gasphase} \\ x_i'' = \text{in der flüssigen Phase} \end{array}$$

bestimmt wird. Es ist leicht einzusehen, daß die Größe des Verteilungskoeffizienten vom Partialdampfdruck der Komponente über der stationären Lösung abhängt. Dieser wird durch den Partialdruck (p_i) der reinen Komponente und ihren Aktivitätskoeffizienten (f_i) in der Lösung sowie durch den Gesamtdruck

$$(P) \text{ beschrieben } (k_i = \frac{x_i'}{x_i} = \frac{P}{p_i f_i}).$$

Die Zeit, die eine Substanz benötigt, um durch die isotherme Säule zu wandern (Retentionszeit), ist natürlich u.a. von der Trägergasströmung abhängig. Die Angabe dieser Retentionszeit kann daher auch über die in der Zeit austretende Gasmenge, das Retentionsvolumen, erfolgen, wobei der maximale Substanzaustritt aus dem Säulenende als Meßpunkt gewählt wird. Das Retentionsvolumen wird durch die Zeit bzw. das Gasvolumen korrigiert, das von einem Inertgas zum Durchströmen des Systems benötigt wird (Totvolumen). Dieses korrigierte Retentionsvolumen kann im isothermen Fall durch den Partialdruck der Substanz und den Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden ($v_i = \text{konstant}/p_i \cdot f_i$). Wenn in guter Annäherung gilt:

$$\frac{d \ln p_i}{d T} = \frac{- \Delta H_{vi}}{R T^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln f_i}{d T} = \frac{- \Delta h_i}{R T^2}$$

wobei H_{vi} = molare Verdampfungsenthalpie und h_i = partielle molare Mischungsenthalpie bei großer Verdünnung sind, erhält man einen Zusammenhang zwischen Retentionsverhalten und Partialdampfdruck:

$$\frac{d \ln V_i}{d T} = \frac{\Delta H_{vi} + \Delta h_i}{R T^2} = \frac{\Delta H_{vi}}{R T^2} \left(1 + \frac{\Delta h_i}{\Delta H_{vi}}\right)$$

$$\frac{d \ln V_i}{d T} = - \frac{d \ln p_i^a}{d T} ; \left(a = 1 + \frac{\Delta h_i}{H_{vi}}\right)$$

$$\text{bzw. } \ln V_i = \text{konst} - a \ln p_i$$

Es hat sich gezeigt, daß bei konstanter Temperatur der Logarithmus des Dampfdrucks homologer Reihen mit Ausnahme der ersten Glieder linear mit der Kettengliederzahl Z absteigt und zu einer Schar paralleler Geraden für verschiedene Substanzklassen führt ($\log p = C_1 - C_2 \cdot Z$). Hierbei ist C_1 eine Stoffkonstante, die für einen Substitutionstyp charakteristisch ist und in der Reihenfolge 1-Alkohole, 2-Alkohole, n-Alkylbenzole, n-Paraffine, 2-Methylparaffine ansteigt.

Durch Verknüpfung der Verdampfungswärme mit dem Siedepunkt über die Troutonsche Regel erhalten wir eine entsprechende Beziehung für den Siedepunkt ($\ln p = C_3 - C_4 t_s$). Auch für den Aktivitätskoeffizienten sind ähnliche Formeln entwickelt worden. Es ist daher nicht verwunderlich, daß Substanzen bei einer Chromatographie an einer unpolaren Phase nach ihren Siedepunkten aufgetrennt werden.

Liegt eine Substanz in einer Gasphase in stark verdünntem Zustand vor, so wird die Verteilung zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase praktisch nur von den in der Flüssigkeit wirkenden intermolekularen Kräften bestimmt. Da es sich hier um stark verdünnte Lösungen der Substanz handelt, sind

die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen der gelösten Substanz und denen des Lösungsmittels (stationäre Phase) für die Verteilung maßgeblich, indem sie die Größe des Partialdrucks und des Aktivitätskoeffizienten am stärksten beeinflussen.

Starke chemische Kräfte können bei einer mehr oder minder starken Komplexbildung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz auftreten, besonders dann, wenn zwischen beiden Wasserstoffbrücken bestehen. Die anderen Kohäsionskräfte sind wesentlich geringer. Sie lassen sich auf die Wechselwirkungen zurückführen, die sich auf das Vorhandensein von Dipol-Kräften gründen, wobei auch solche eingeschlossen sind, die auf einem Induktionseffekt (Influenzwirkung) oder der Wirkung von virtuellen Dipolen (statistische Elektronenverteilung) beruhen.

Zur Gaschromatographie der dargestellten Äther sind von uns zwei verschiedene stationäre Phasen angewandt worden. Als unpolare Phase diente ein Kohlenwasserstoffgemisch Apiezon M und als polare Phase ein hochmolekulares Polyäthylenglykol (Carbowax 20 M). Die letzte Substanz zeigte nur eine Temperaturbeständigkeit (bis 220°C), die für Chromatographie der relativ hochsiedenden Äther (K_{p14} ca. 200°C) nicht ausreichte. Diese Schwierigkeit wurde durch die Herstellung von Säulen umgangen, deren Trägermaterial aus Glaskugeln bestand, die mit Carbowax nur niedrig beladen waren. An derartigen Säulen können Substanzen in reduzierter Aufgabemenge bei Säulentemperaturen etwa 100°C unterhalb des Siedepunkts mit günstigen Retentionszeiten eluiert werden.

Das Verhalten verzweigter aliphatischer Äther

Zunächst sind die aliphatischen Äther an Apiezon-Säulen

chromatographiert worden. Innerhalb der homologen Reihen bestehen lineare Beziehungen zwischen der Kettengliederzahl und dem Logarithmus des Retentionsvolumens der betreffenden Verbindungen. Die Gleichungen der erhaltenen Geraden sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 5: Retentionszeiten (t_R) aliphatischer Äther als Funktion der Kettengliederzahl n

Äther	$\log t_R = f(n)$
sek.-Butylalkyl-	$\log t_R = 0,119 n - 0,352$
Pentyl-(3)-alkyl-	$\log t_R = 0,126 n - 0,507$
Hexyl-(3)-alkyl-	$\log t_R = 0,124 n - 0,489$
Heptyl-(3)-alkyl-	$\log t_R = 0,121 n - 0,438$

Bei einem Vergleich der linearen Funktionen wollen wir zunächst von der Reihe der sek.-Butyläther absehen. Die absoluten Glieder der Gleichungen zeigen dann eine deutliche Abstufung. Die Pentyl-alkyläther-Reihe besitzt den größten Wert, die Heptyläther-Reihe den geringsten. Die Steigungsfaktoren andererseits sind praktisch gleich. Es resultieren etwa parallele Geraden im $\log t_R(n)$ -Diagramm, deren Höhenlage von der Stellung der Äthylverzweigung im Molekül abhängt. Die Ursache dieser Erscheinung kann in dem relativen Molekülradius gesehen werden. Zwei aus den gleichen Strukturteilen bestehende Moleküle sollten sich dann im Siedepunkt und im Retentionsverhalten unterscheiden, wenn ihr relativer Molekülradius verschieden und die intermolekulare Berührungsfläche unterschiedlich ist. So ist der Molekülradius der Heptyl-(3)-alkyläther auch geringer als der der entsprechenden Pentyl-(3)-alkyläther, wie der Vergleich der an anderer Stelle berechneten relativen Molekülradien zeigt. Bei der Reihe der sek.-Butylalkyläther

tritt jedoch ein anderes Verhalten auf, denn bei ihnen liegt eine Methylgruppe in enger Nachbarschaft zur Äthergruppe, was eine andere Polarisierbarkeit des Moleküls hervorruft.

Anschließend sind die Verbindungen an einer Säule mit Carbowax 20 M, einem hochmolekularen Polyäthylenglykol, aufgetrennt worden. Gegenüber der Apiezon M-Säule liegen hier in der stationären Phase eine große Anzahl von Äther-Dipolen neben relativ wenigen endständigen Alkoholgruppen vor. Zwischen der Polyäthylenglykol-Phase und dem gelösten Äther wirken in verstärktem Maße Dipol-Dipol-Kräfte, wie sie auch in der flüssigen Phase des zu untersuchenden Äthers auftreten. Aus dem Retentionsverhalten der Äther sollte dadurch auch ein Rückschluß auf ihr intermolekulares Verhalten im flüssigen Zustand möglich sein.

Die Retentionszeiten der Äther werden bei der Chromatographie an der polaren Säule zu höheren Werten verschoben. Am Beispiel der Äther mit der Kettengliederzahl 20 haben wir in der nachstehenden Tabelle den Einfluß der polaren Phase deutlich gemacht.

Tabelle 6: Relative Retentionszeiten (t_R) von Äthern mit der Kettengliederzahl 20 auf verschiedenen stationären Phasen

Äther	Rel.Retentionszeiten (t_R) *)		log t_R - Werte **)	
	Apiezon M	Carbowax 20 M	Apiezon M	Carbowax 20 M
n-Nonyl-n-decyl-	0,89	1,23	- 0,052	+ 0,123
Pentyl-(3)-n-tetra-decyl-	0,75	0,96	- 0,127	- 0,017
Heptyl-(3)-n-dodecyl-	0,66	0,82	- 0,178	- 0,087
Dodecyl-(6)-n-heptyl-	0,51	0,61	- 0,295	- 0,214

*) bezogen auf t_R (Eikosan) = 1

**) $\log t_R = \log t_R$ (Äther) - $\log t_R$ (Eikosan)

Ein Vergleich der Werte zeigt, daß die Erhöhung der Retentionszeit vornehmlich die Moleküle mit relativ gerader Kette trifft. Die Moleküle mit geringerem relativen Durchmesser werden weniger davon betroffen, weil hier die wirksame Oberfläche kleiner ist. Darüber hinaus ist anzunehmen, daß die von der Äthergruppe ausgehende Dipolwirkung bei einer Verlagerung zur Kettenmitte von den Kettenenden abgeschirmt wird und die Kohäsionskräfte abnehmen. Im Dodecyl-(6)-heptyläther sind die drei Kettenenden nahezu gleich lang und ermöglichen eine weitgehende Erniedrigung der intermolekularen Auswirkung der Dipolkräfte.

Gaschromatographische Eigenschaften der Phenylalkyläther

In der Reihe der Phenylalkyläther haben wir Verbindungen mit gleichem Molekulargewicht verglichen. Auch hier sollte ein Retentionsvergleich über das Verhalten an der unpolaren Kohlenwasserstoff- und der polaren Äthersäule Aufschluß über die Dipolwirkung bringen. Als Bezugssubstanz diente Phenyltetradecan, das den zu untersuchenden Äthern hinsichtlich der Kettengliederzahl und der Struktur in der Kohlenwasserstoffreihe entspricht. Die erhaltenen Werte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 7: Relative Retentionszeiten von Phenylalkyläthern gleicher Kettengliederzahl

Verbindung	Rel.Retentionszeiten (t_R) auf		log t_R - Werte *)	
	Apiezon M	Carbowax 20 M	Apiezon M	Carbowax 20 M
Phenyltetradecan	1,00	1,00	0	0
Benzyl-n-dodecyläther	0,91	1,23	- 0,041	+ 0,089
β -Phenyläthyläther	0,85	1,11	- 0,071	+ 0,045
γ -Phenylpropyläther	0,86	1,13	- 0,066	+ 0,053
ϵ -Phenylamyläther	0,86	1,14	- 0,066	+ 0,057
α -Äthylbenzyldecyläther	0,53	0,53	- 0,276	- 0,276
α -Butylbenzyl-octyläther	0,45	0,44	- 0,347	- 0,357
α -Hexylbenzyl-octyläther	0,44	0,41	- 0,357	- 0,387
Benzyl-(α -pentyl)-heptyläther	0,54	0,58	- 0,267	- 0,237

*) $\log t_R = \log t_R (\text{Äther}) - \log t_R (\text{Phenyltetradecan})$

Die Retentionswerte der gradkettigen Äther sind untereinander auf der unpolaren und auf der polaren Säule praktisch gleich, wenn die Äthergruppe um mehr als ein Kohlenstoffatom von dem Benzolring entfernt ist. Da ihr mittleres Molekylvolumen gleich ist, muß auch ihre Polarität gleich sein. Eine unterschiedliche Polarität müßte nämlich ein unterschiedliches gaschromatographisches Verhalten hervorrufen. Beim Benzyläther mit gleichem Molekularvolumen zeigt sich auf der unpolaren Säule ein erhöhtes Retentionsvolumen und auf der polaren Säule eine stärkere Verschiebung der Retentionszeit. Eine Erklärung liegt in der engen Nachbarschaft der Äthergruppe zum Benzolring. Deren innermolekulare Wechselwirkung äußert sich in einer höheren Polarität bzw. Polarisierbarkeit des Moleküls,

die zu einer stärkeren Wechselwirkung mit der stationären Phase und zu einer erhöhten Retentionszeit führen.

Bei den α -verzweigten Benzyläthern sind wesentlich geringere Retentionswerte zu beobachten. Die Retentionszeit des α -äthylverzweigten Benzyläthers fällt gegenüber dem gradkettigen Benzyläther stark ab. Eine Verlängerung der verzweigenden Seitenkette verstärkt diesen Effekt. Die Kohäsionskräfte sind demnach durch die Seitenkette stark verringert worden. Die Ursache liegt zunächst in einer räumlichen Abschirmung der Benzolringe. Dadurch ist eine maximale Wechselwirkung zwischen dem Benzolring und anderen Molekülen, die bei einer planaren Annäherung zu erwarten ist, schon bei geringer Verzweigung stark eingeschränkt. Eine längere Seitenkette führt in dieser Hinsicht zu keiner wesentlichen Änderung mehr. Sie vermindert nur den relativen Molekülradius und reduziert die Wechselwirkung, die von der Moleküloberfläche ausgeht. Diese Auffassung wird durch die in der Kohlenwasserstoffreihe von P. Studt¹⁷⁾ gefundenen Ergebnisse gestützt. Die Chromatographie auf der polaren Phase zeigt keine Erhöhung des Retentionsvolumens, wie es bei einem Äther zu erwarten ist. Daraus ist zu schließen, daß auch die Äthergruppe abgeschirmt und die Wechselwirkung mit polaren Nachbargruppen sehr gering ist. Liegt die Verzweigungsstelle jedoch nicht an der α -Stellung, sondern auf der anderen rein aliphatischen Seite der Ätherbindung, so wird das Retentionsvolumen auf der unpolaren Phase erhöht. Ferner tritt auch eine geringe Vergrößerung der Retentionszeit auf der polaren Phase auf. Dies läßt sich aus der verringerten sterischen Hinderung des Benzolrings gegenüber einer intermolekularen planaren Annäherung erklären.

Gaschromatographie von alkylsubstituierten Alkylphenyläthern

Als nächste Stoffklasse haben wir ortho- und parasubstituierte Phenylalkyläther verglichen, deren Retentionswerte in der

nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 8: Relative Retentionswerte von ringsubstituierten Phenylalkyläthern

Verbindung	Rel.Retentionszeiten (t_R) auf		log t_R - Werte *) auf	
	Apiezon M	Carbowax 20 M	Apiezon M	Carbowax 20 M
Phenyltetradecan	1,00	1,00	0	0
o-Kresyldodecyl- äther	0,52	0,62	- 0,284	- 0,208
p-Kresyldodecyl- äther	0,58	0,73	- 0,237	- 0,137
o-Äthylphenylun- decyläther	0,84	0,97	- 0,076	- 0,013
p-Äthylphenylun- decyläther	1,04	1,32	+ 0,017	+ 0,121
o-tert.-Butyl- phenylnonyläther	0,65	0,68	- 0,187	- 0,168
p-tert.-Butyl- phenylnonyläther	0,81	0,97	- 0,092	- 0,013
2,6-Dimethylphe- nylundecyläther	0,88	1,02	- 0,056	+ 0,009
2,4-Dimethylphe- nylundecyläther	0,96	1,17	- 0,018	+ 0,068

*) $\log t_R = \log t_R (\text{Phenyläther}) - \log t_R (\text{Phenyltetradecan})$

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Retentionswerte auf der unpolaren Säule einen weiten Bereich überstreichen. Neben relativ hohen Retentionswerten, die in der Größenordnung der gradkettigen Benzyläther liegen, treten die geringen Retentionswerte für die Kresyl- und den o-tert.-Butyläther hervor.

Charakteristisch ist das Verhalten der para-substituierten Äther. Sie besitzen in allen Fällen größere Retentionsvolumina als die entsprechenden Ortho-Verbindungen. Wenn wir als Ausgangspunkt einer theoretischen Deutung die relativen Molekül-

radien heranziehen, so ist einzusehen, daß die Retentionsdaten der Para-Isomeren in die Größenordnung der untersuchten gradkettigen ω -Phenyldialkyläther fallen. Bei gleichem Molekulargewicht sind in beiden Fällen die relativen Molekülradien ähnlich, denn eine zur Verringerung des relativen Radius führenden Verzweigung liegt nicht vor. Allerdings wird an anderer Stelle gezeigt, daß die relativen Molekülradien in der Reihenfolge Methyl-, 2,4-Dimethyl-, Äthylgruppe geringfügig fallen, was qualitativ auch dem Retentionsverhalten entspricht. In stärkerem Maße jedoch bewirkt die Einführung eines ortho-ständigen Substituenten eine Verringerung des relativen Molekülradius gegenüber der Para-Verbindung. Auch dies spiegelt sich in dem Retentionsverhalten wieder.

In der polaren Carbowax-Säule werden die Retentionsvolumina aller kernsubstituierten Alkylphenyläther zu größeren Werten verschoben. Davon werden die Äther mit Substituenten in Para-Stellung stark betroffen. So erleiden sie starke Verschiebungen in der Reihenfolge Methyl- > Äthyl- > 2,4-Dimethyl- > tert.-Butylphenylalkyläther. Eine mögliche Erklärung ist in ihrem Dipolmoment zu sehen, was sich in eben dieser Reihenfolge verringert. Einen geringeren Verzögerungseffekt auf der polaren Säule erfahren die Ortho-Isomeren. Auch hier wird die vorstehende Reihenfolge entsprechend den Dipolmomenten eingehalten. Auffällig ist jedoch, daß die Änderung der $\log t_R$ - Werte den 2,6-Dimethyl- und den o-tert.-Butyläther sehr wenig betrifft. Es erscheint plausibel, eine sterische Hinderung anzunehmen, welche die intermolekulare Annäherung der Benzolringe beschränkt und somit eine scheinbar geringere Polarität erzeugt. Allerdings soll nicht unerwähnt bleiben, daß bei dem Auftreten von sterischen Hinderungen der mesomere Effekt zwischen der Äthergruppe und dem aromatischen System gestört ist und das Moment stark verändert wird. Dies gilt besonders für den 2,6-Dimethylphenylalkyläther.

4. Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an α -verzweigten Äthern

Ziel unserer infrarot-spektroskopischen Untersuchungen war vornehmlich, den Einfluß der α -Verzweigung zu ermitteln, der noch sehr unklar ist. Ferner erhofften wir aus den Spektren Angaben über die elektronische Wechselwirkung zwischen Äthergruppe und aromatischen Molekülteilen, die wiederum Aufschluß über das Dipolmoment und Erleichterungen in der Erklärung der Kohäsionskräfte geben sollten.

Valenzschwingungsbanden der (C-O-C)-Gruppe

Die Valenzbanden von Äthern fallen in den Bereich von etwa 1250 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} und sind dort als intensive Bande des Spektrums leicht zu erkennen¹⁸⁾. Ihre Lage wird dabei von der Nachbarschaft der Äthergruppe bestimmt. So zeigen sie sich bei den Phenoläthern in dem Gebiet von 1250 cm^{-1} , wobei sie z.B. durch meta-Substitution zu höheren Werten verschoben werden. Bei aliphatischen Äthern, die nicht ringförmig sind, werden sie in dem Bereich von 1060 cm^{-1} bis 1150 cm^{-1} erwartet. R. Riemschneider und W.M. Schneider¹⁹⁾ gaben als Lage von Dialkyläthern 1114 cm^{-1} an. Die Änderung auch nur eines Substituenten kann zu einer Verschiebung der Normallage führen; so wurde bei den tert.-Butyläthern starke Banden bei 1200 cm^{-1} und 1065 cm^{-1} festgestellt.²⁰⁾ Zur Erklärung dieser Erscheinung kann ein elektronischer Einfluß, z.B. durch einen Benzolkern (der Dibenzyläther absorbiert stark bei 1097 cm^{-1} und 1074 cm^{-1}) und ein Masseneffekt angenommen werden, der auch bei der Untersuchung von Alkoholen gefunden wurde. Dort ist eine Abhängigkeit der (C-O)-Valenzschwingung vom elektronischen Effekt, von der Masse bzw. der Symmetrie des Moleküls und der Verzweigung beobachtet²¹⁾ worden. Eine Reihe von Beispielen hat H. Farnow²²⁾ zusammengestellt.

Die der Äthergruppe zugeschriebenen Absorptionen werden durch einen Kopplungsmechanismus hervorgerufen, den in erster Linie die Valenzschwingung der (C-O-C)-Gruppe beherrscht und an dem die Gerüstschwingungen der Kette teilnehmen. Vergleichen wir die Absorption von Dimethyläther (1190 cm^{-1}), Diäthyläther (1136 cm^{-1}) und Di-n-Butyläther (1124 cm^{-1}), so ist ein deutliches Absinken der Frequenzen zu beobachten. Die Differenzen zwischen den Lagen der Ätherabsorptionen von aufeinanderfolgenden Verbindungen werden mit steigendem Molekulargewicht der homologen Reihe merklich kleiner. In dem von uns dargestellten n-Nonyl-n-decyläther liegt die Bande bei 1115 cm^{-1} und kommt der Seriengrenze für unverzweigte aliphatische Äther nahe, d.h. von Äthern mit einem theoretisch unendlich großen Molekulargewicht. Handelt es sich jedoch um verzweigte Äther, so wirkt sich der Einfluß einer Verzweigung am stärksten bei einer α -Substitution zum O-Atom aus. Es wurde eine Frequenzerniedrigung von 20 cm^{-1} festgestellt. In der folgenden Tabelle sind als Beispiel Banden von Äthern ähnlichen Molekulargewichts aufgeführt.

Tabelle 9: Starke Absorptionen im ν (C-O-C)-Bereich von Äthern

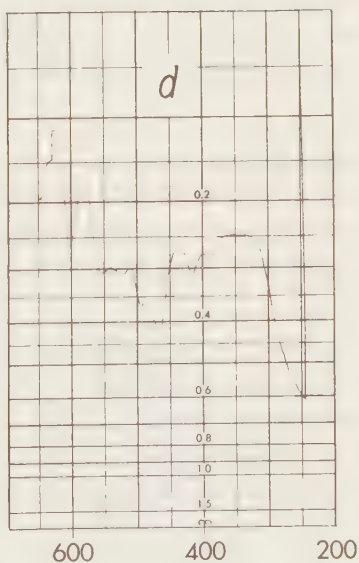
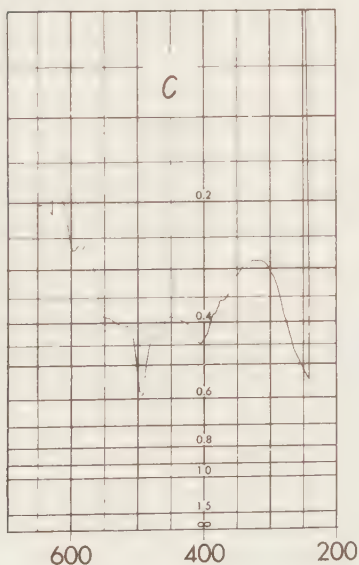
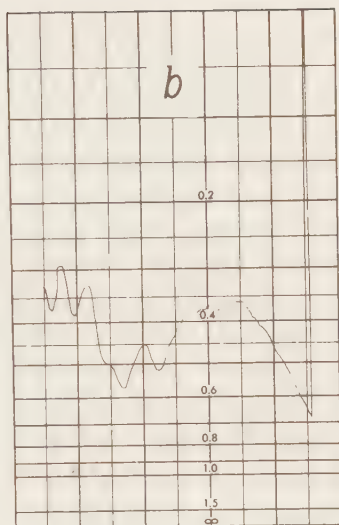
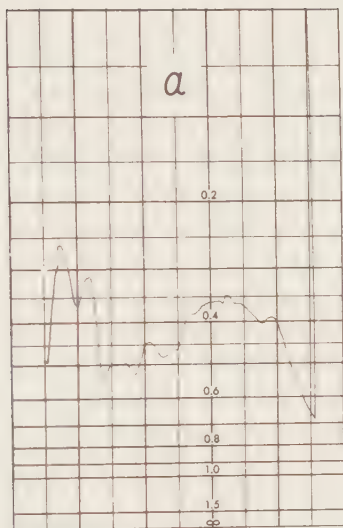
Äther	Bandenlage in cm^{-1}	
n-Nonyl-n-decyl-	1115	
sec.-Butyl-n-tetradecyl-	1136,	1089
Pentyl-(3)-n-tetradecyl-	1124	1090
Hexyl-(3)-n-dodecyl-	1121	1092
Heptyl-(3)-n-dodecyl-	1121	1094
Dodecyl-(6)-heptyl-	1119	1097

Alle dargestellten α -verzweigten Äther haben ihre stärkste Bande jeweils im niederfrequenten Bereich bei 1090 cm^{-1} . Das Auftreten der zweiten Bande bei 1120 cm^{-1} ist wegen der Be-

einflussung der Absorption durch Kettenschwingungen nicht eindeutig zu bestimmen, jedoch ist eine Erklärung durch ein Auftreten von Rotationsisomeren, die eine unterschiedliche Bandenlage hervorrufen können, nicht von der Hand zu weisen. Ähnliche Erscheinungen sind am Polyäthylenglykol erkannt worden ²³⁾.

Im Bereich der CH_2 -Deformationsschwingungen sollte die Anwesenheit der Äthergruppe auch zu einer spezifischen Absorption der O-CH_2 -Gruppe (etwa 1490 cm^{-1}) führen. Wegen ihrer geringen Intensität wurde diese Bande von der normalen CH_2 -Deformationsschwingung überdeckt und nicht festgestellt. In den von uns untersuchten Äthern ist ferner die unterschiedliche Intensität der (CH_3) -Deformationsschwingung und die große Ähnlichkeit der Spektren in den homologen Reihen auffällig, jedoch entspricht dies den Erwartungen.

Im fernen IR-Bereich von $650 - 250\text{ cm}^{-1}$ (auch CsBr-Bereich genannt) sind neben den Valenzschwingungen schwerer Atome Deformationsschwingungen zu beobachten. Im Falle der gradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurde eine Reihe von Banden festgestellt ²⁴⁾, deren stärkste meist am niederfrequenten Ende der Bandenfolge liegt. Beim n-Decan befindet sie sich bei etwa $18,8\text{ }\mu\text{m}$ (532 cm^{-1}) und die Seriengrenze scheint bei $18,6\text{ }\mu\text{m}$ (537 cm^{-1}) erreicht zu sein. Die Spektren verzweigter Kohlenwasserstoffe sind recht komplex, so daß sich nur schwer eine Zuordnung ergibt ²⁵⁾. In dem Bereich um 500 cm^{-1} sind auch Ätherschwingungen zu erwarten. In allen dargestellten aliphatischen Äthern wurde u.a. eine Bande um 460 cm^{-1} und eine bei etwa 600 cm^{-1} beobachtet. Die höherfrequente Bande sollte einer (CC) -Deformationsschwingung von der Äthergruppe benachbarten Bindungen entsprechen, während die 460 cm^{-1} Bande der (C-O-C) -Gruppe zukommen wird ²⁶⁾. Auffällig ist eine recht lagekonstante Absorption bei 570 cm^{-1} sowie eine weitere Bande bei 530 cm^{-1} , die wir beide der Hauptkette zuordnen möchten.



Spektren 1: IR-Spektren verzweigter aliphatischer Äther ($650 \text{ cm}^{-1} - 250 \text{ cm}^{-1}$)

- a: Hexyl-(3)-dodecyläther
- b: Heptyl-(3)-dodecyläther
- c: sek.-Butyl-tetradecyläther
- d: Pentyl-(3)-tetradecyläther

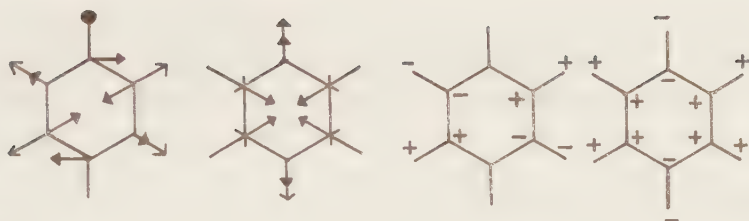
Absorptionen von Äthern mit aromatischen Molekülteilen

Bei den Phenoläthern liegt die Valenzschwingung um 1250 cm^{-1} . Wenn diese Schwingung sich in erster Linie auf die Bindung zwischen aromatischem Kern und Äthersauerstoff bezieht, dann sollte daneben eine zweite Schwingung der $(\text{CH}_2\text{-O})$ -Gruppe zu erwarten sein. Diese wird auch in der Tat in den Spektren um 1050 cm^{-1} sichtbar. Jedoch fallen in diesen Bereich starke Banden des aromatischen Systems. Dadurch wird die Absorption sehr breit und eine Zuordnung schwierig, z.B. zeigen monosubstituierte Aromaten eine Bande bei 1073 cm^{-1} und 1027 cm^{-1} . Die höherfrequente Valenzschwingung im $8\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich reagiert mit Ausnahme der meta-Substitution nicht stark auf die Anzahl und Stellung der Substituenten.

Von größerer Bedeutung ist die Lage der Absorptionen, die von den Deformationsschwingungen der aromatischen CH-Bindungen aus der Ebene des Benzolkerns verursacht werden. Von diesen ist bekannt, daß ihre Lage von der Art des Substituenten in charakteristischer Weise abhängt ²⁷⁾.

Unsere Untersuchungen haben wir auch auf den ferneren Infrarot-Bereich ausgedehnt, obwohl hier die Zuordnung wesentlich schwieriger ist. Dazu wollen wir zunächst einige Vorbemerkungen über die Art der dort vorhandenen Schwingungen machen, da dieses Gebiet den Spektroskopikern weniger vertraut ist.

Im Infrarot-Bereich von $650 - 250\text{ cm}^{-1}$ hat das Benzol zwei entartete Ringdeformationsschwingungen bei 606 cm^{-1} und 404 cm^{-1} . Durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch einen oder zwei Substituenten werden den Molekülen die Symmetrieklasse C_{2v} (Mono- bzw. Paradisubstitution) oder die Klasse C_s (Ortho- bzw. Metadisubstitution) erteilt. Es sollten dabei vier Banden infrarot- oder ramanaktiv werden. Am Beispiel der C_{2v} -Symmetrie ist es in der nachstehenden Abbildung dargestellt ^{28,29)}.



VI b *)
Benzol E_{2g} 606 cm^{-1}

VI a

XVI a
Benzol E_{2u} 404 cm^{-1}

XVI b

*) $\uparrow$ H-Atom, $\uparrow$ C-Atom, +, - oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene

Bei Verbindungen der Symmetrie C_{2v} sind die ebenen Ringschwingungen (VIa, VIb) sowie die nichtebene Ringdeformationsschwingung (XVIb) infrarot-aktiv. Die Schwingung XVIa ist ramanaktiv. Durch Beteiligung der Substituenten an den Schwingungen VIa und XVIb sind die Bandenlagen von der Art des Substituenten abhängig, so daß ihre Erwartungsbereiche von elektronischen Einflüssen und Masseneffekten bestimmt werden. Dies macht sich besonders an der Schwingung VIa bemerkbar, die zwischen 580 cm^{-1} und 190 cm^{-1} auftreten kann.

Die Erwartungsbereiche für die einzelnen Schwingungen sind in der folgenden Tabelle erfaßt.

Tabelle 10: Abhängigkeit der Bandenlagen vom Substitutionstyp ³⁰⁾

Substitutionstyp	Ringposition	Frequenzlage	Ringschwingung
Mono-	1	605 - 625 418 - 560	eben nicht-eben
Di-	1.2	495 - 555 418 - 470	eben nicht-eben
	1.4	615 - 650 446 - 552	eben nicht-eben
Tri-	1.2.3	535 - 570	nicht-eben
	1.2.4	428 - 476	nicht-eben

Zu erwähnen ist, daß im fernen Infrarot daneben noch Deformationsschwingungen der Ketten und Ätherbindungen zu erwarten sind, die die Aromatenbanden überlagern und maskieren können.

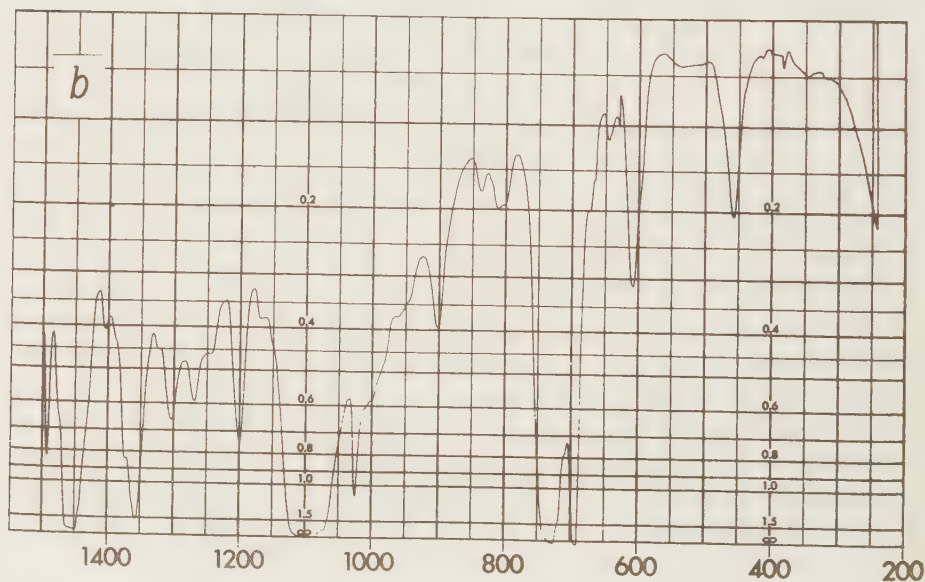
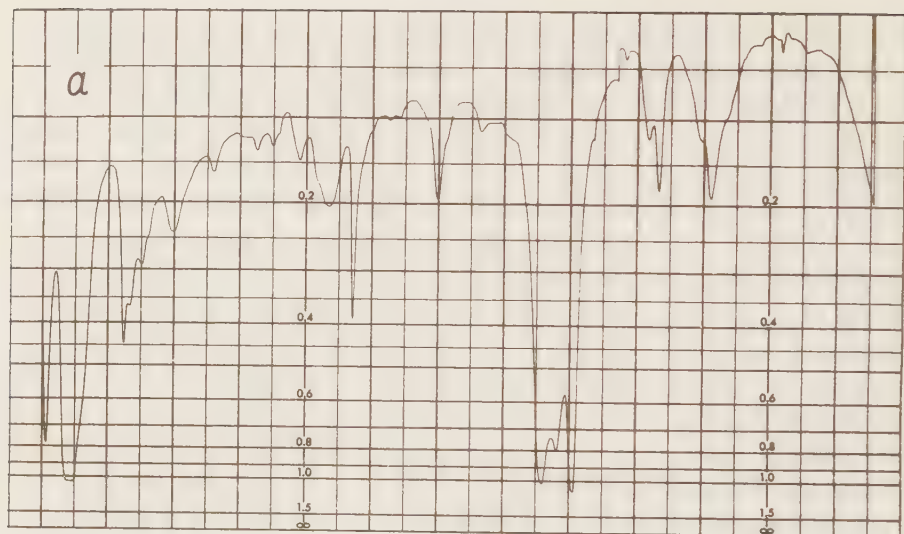
Bandenlagen der ω -Phenyldialkyläther

Die Benzylalkyläther nehmen eine Sonderstellung zwischen den aliphatischen und aromatischen Äthern ein, wobei sie allerdings weit mehr den Aliphaten zuzuordnen sind. So liegen ihre Ätherschwingungen bei 1100 cm^{-1} und nicht bei 1250 cm^{-1} . Es war bei den unverzweigten Phenylalkyläthern zu vermuten, daß sich die Bandenlage der (COC)-Valenzschwingung durch den elektronischen Einfluß des Phenylrings in charakteristischer Weise beim Übergang vom Benzyl- zum ϵ -Phenylamylalkyläther ändern würde, zumal da in Alkoholen eine Verschiebung der entsprechenden Valenzschwingung von 1012 cm^{-1} (Benzylalkohol) nach 1057 cm^{-1} (γ -Phenylpropylalkohol) beobachtet worden war ²²⁾. Es zeigt sich jedoch, daß ein elektronischer Effekt nur beim Benzyl-n-dodecyläther durch eine Absorption bei 1103 cm^{-1} bemerkbar war. Schon beim β -Phenyläther steigt die Frequenz auf 1112 cm^{-1} an, und die des γ -Phenylpropylalkyläthers (1114 cm^{-1}) entspricht der Bandenlage des rein aliphatischen n-Decyl-n-nonyläthers. Ein weiterer Effekt wurde im 750 cm^{-1} Bereich erwartet. Dort wirken die Substituenten durch ihre Masse und elektromere Effekte auf den Benzolring ein und verändern die Bandenlage der nicht-ebenen γ -(CH)-Schwingungen der Wasserstoffatome am Ring, wobei als auffälligste Absorption die der In-Phase-Schwingung beobachtet wird ²⁷⁾. Eine Verschiebung zu niederen Wellenzahlen ist allein beim Benzyl-n-dodecyläther festzustellen. Hier liegt die Bande bei 730 cm^{-1} . Jedoch schon beim Übergang zum β -Phenyläthyläther wird die γ -(CH)-Schwingung in den Bereich der Alkylbenzole (749 cm^{-1}) angehoben.

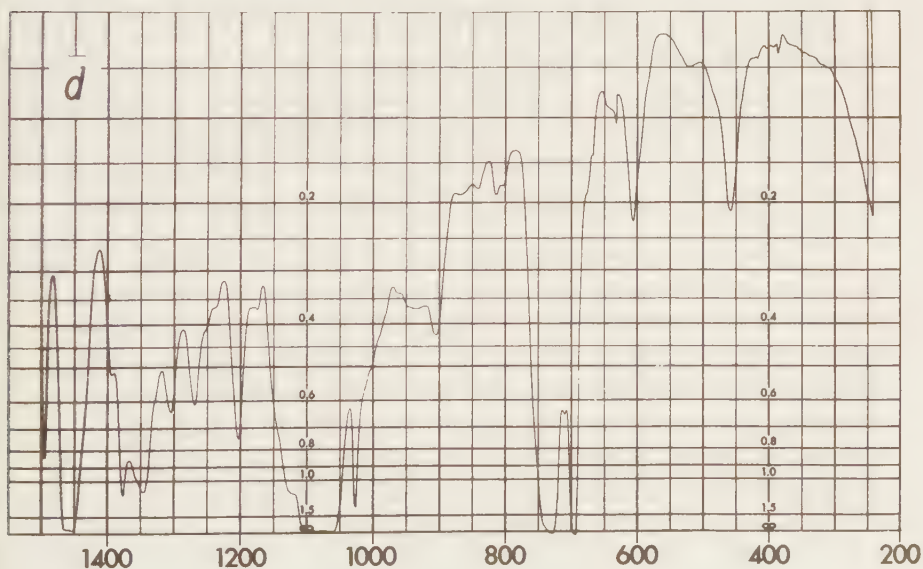
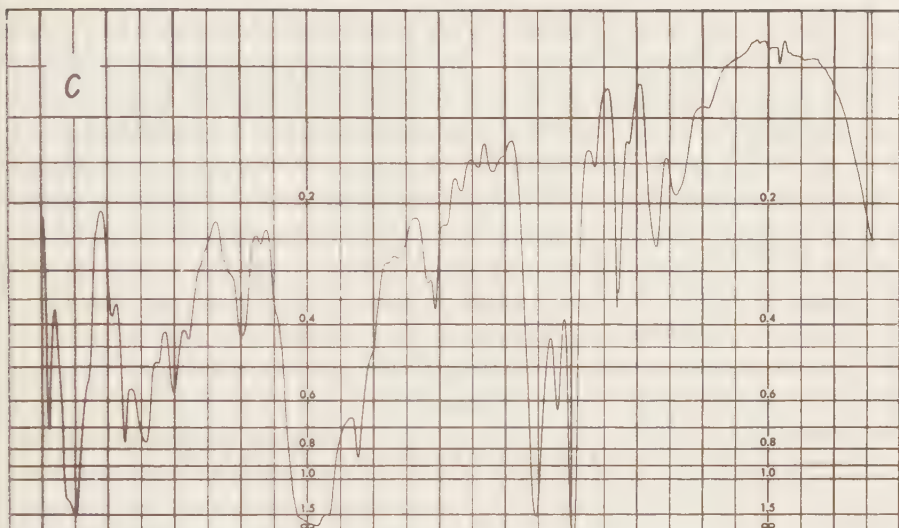
Gehen wir zu den verzweigten Benzylalkyläthern über, so zeigt die (C-O-C)-Valenzschwingung die an den aliphatischen Verbindungen beobachtete Erniedrigung in den 1090 cm^{-1} Bereich. Ohne Einfluß bleibt, ob dabei die Verzweigung wie bei dem α -Hexylbenzylhexyläther zum Ring oder wie beim Benzyl-(α -pentyl)-heptyläther zur aliphatischen Seite der Ätherbindung orientiert ist. Anders ist es jedoch im 750 cm^{-1} Bereich. Während der Benzyl-(α -pentyl)-heptyläther wie der normale Benzyl-dodecyläther absorbiert, äußert sich die Nachbarschaft der Alkylgruppe durch eine Verschiebung der nicht-ebenen γ -(CH)-Schwingung zu höheren Wellenzahlen ($750 - 760\text{ cm}^{-1}$), ein Effekt, der auch bei α -verzweigten Alkylbenzolen beobachtet worden ist ³¹⁾. Es ist anzunehmen, daß die Kettenatome die Schwingung der orthoständigen Wasserstoffatome behindern ³²⁾, so daß die Bandenlage derjenigen vicinal trisubstituierter Benzole angenähert wird.

Tabelle 11: Lage der ν -(COC)- und γ -(CH)-Banden von Alkylbenzolen und Phenyl-dialkyläthern

Äther	Bandenlage in cm^{-1}	
	ν -(COC)	γ -(CH)
(1-Phenyltetradecan)	-	743
Benzyl-n-dodecyläther-	1103	730
β -Phenyläthyl-n-undecyl-	1112	745
γ -Phenylpropyl-n-decyl-	1114	741
ϵ -Phenylamyl-n-octyl-	1114	742
α -Äthylbenzyl-n-decyl-	1100	751
α -Butylbenzyl-n-octyl-	1098	756
α -Hexylbenzyl-n-hexyl-	1094	757
Benzyl-(α -pentyl)-heptyl-	1094	730
n-Nonyl-n-decyl-	1115	-
(6-Phenyltridecan)	-	763



Spektren 2: Vergleichende IR-Spektren von
Kohlenwasserstoffen und Äthern
a: Tetradecylbenzol
b: Benzyl-dodecyläther



Spektren 3: IR-Spektren von verzweigter Benzyl-dodecyläther
c: α -Hexylbenzyl-hexyläther
d: Benzyl-(α -pentyl)-heptyläther

Im fernereren Infrarot-Bereich zeigt 1-Phenyltetradecan zunächst die Bande bei 618 cm^{-1} , die auch in allen dargestellten ω -Phenylalkyläthern auftritt und der vom Substituenten unabhängigen ebenen Ringdeformationsschwingung VIb zugeschrieben werden kann. Ein Bandendublett ist im Falle der β -Phenyläthyl-, γ -Phenylpropyl- und ϵ -Phenylamylalkyläther im Bereich von 550 bis 600 cm^{-1} zu erkennen. Diese Banden bei 587 cm^{-1} und 570 cm^{-1} sind ebenfalls beim Decylbenzol beobachtet worden und entsprechen einer starken Bande beim Toluol, die mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes zu größeren Wellenzahlen verschoben und in das Dublett aufgespalten worden ist. Im Erwartungsbereich der nicht-ebenen Ringdeformation wird an den Benzolkohlenwasserstoffen eine starke Bande unterhalb 500 cm^{-1} sichtbar ²⁴⁾. Im Falle der β -Phenyläthyl-, γ -Phenylpropyl- und ϵ -Phenylamylalkyläther sind die Spektren von denen der Kohlenwasserstoffe trotz geringer Bandenverschiebungen im 500 cm^{-1} -Bereich kaum zu unterscheiden. Die starke Bande, die im Spektrum des 1-Phenyltetradecans bei 492 cm^{-1} mit einer Schulter bei 504 cm^{-1} zu erkennen ist, bleibt mit geringer uncharakteristischer Veränderung der Bandenkontur und Bandenlage bei diesen Äthern erhalten. Es wird also insgesamt bei Verbindungen, in denen das Sauerstoffatom über mehr als ein Kohlenstoffatom mit dem Ring verknüpft ist, die Sauerstofffunktion im fernen Infrarot-Bereich nicht unmittelbar sichtbar.

Bei allen Benzyläthern werden die Absorptionen in charakteristischer Weise verändert. In dem nicht α -verzweigten Benzyläther tritt eine starke Bande bei 611 cm^{-1} auf, während die Banden bei 587 cm^{-1} und 570 cm^{-1} verschwunden sind. Bei α -Verzweigung rückt die Bande auf 630 cm^{-1} vor und gibt die Ringdeformationsabsorption bei 614 cm^{-1} klar zu erkennen. Dieses Bild ist nach Lage und Intensität bei den Spektren von allen α -verzweigten Benzyläthern zu erkennen und kann somit zu deren Identifizierung dienen. Die stärkere Absorption be-

ruht wahrscheinlich auf einer Schwingung, die mit der besonderen Stellung der Verzweigung eng verknüpft ist und einer $\delta(\text{CCO})$ -Schwingung zugeordnet werden kann. Dafür spricht, daß in diesem Bereich auftretende Banden früher der Ätherschwingung zugesprochen wurden und die $\delta(\text{CCO})$ -Bande von Benzaldehyden in diesen Bereich fällt. Der Einfluß des Sauerstoffatoms äußert sich beim Benzyläther durch Verschiebung der 504 cm^{-1} Bande zu niederen Wellenzahlen nach 460 cm^{-1} . Diese Bande wird bei den α -Äthylbenzyläthern auf 525 cm^{-1} angehoben, wobei sie sehr unsymmetrisch ist mit deutlichen Schultern bei 550 cm^{-1} und 562 cm^{-1} . Es handelt sich offenbar um die Überlagerung von mindestens zwei Banden. Diese treten bei den entsprechenden α -Butyl- und α -Hexyläthern als starke Absorptionen bei 575 cm^{-1} und 542 cm^{-1} auf und sind bei beiden Verbindungen praktisch identisch. Eine ähnliche Auswirkung der α -Substitution jedoch nur der einen um 500 cm^{-1} liegenden Bande der Alkylbenzole wurde von F.F. Bentley und E.F. Wolfahrt ¹⁷⁾ festgestellt. Die Tatsache, daß nur die ringnahe α -Verzweigung und nicht eine α -Verzweigung in der Alkylkette einen Frequenzanstieg bewirkt, läßt auch hier das Auftreten sterischer Hinderungen vermuten, zumal die beobachtete Frequenz in den Absorptionsbereich vicinal trisubstituierter Verbindungen fällt.

Es kann zusammenfassend gesagt werden, daß die starken Absorptionen im fernerem Infrarot-Bereich sich bei den ω -Phenyl-dialkyläthern nicht ändern, wenn die Äthergruppe über mehr als eine CH_2 -Gruppe vom Ring entfernt ist. Die Benzyläther führen jedoch zu einer starken Absorption um 610 cm^{-1} und zu einer starken Absorption um 460 cm^{-1} . Eine Verzweigung im aliphatischen Molekülrest auf der ringfernen Seite bleibt auf die Bandenlagen ohne Einfluß. Die α -Verzweigung in den Benzyläthern zwischen Ring und Äthergruppe gibt Anlaß zu starken, charakteristischen Banden um 630 cm^{-1} und 550 cm^{-1} .

Die Infrarotspektren kernsubstituierter Phenoläther

In den para-substituierten Phenylalkyläthern sind nur elektronische Wechselwirkungen auf die Äthergruppe zu erwarten. Die Äther-Valenzschwingung ist recht lagekonstant bei 1242 bis 1247 cm^{-1} . Im fernen Infrarot liegt die ebene Deformationsschwingung des Benzolrings bei 637 cm^{-1} . Die nicht-ebene Schwingung fällt in den Bereich von 500 bis 600 cm^{-1} . Dort sind auch die Deformationsschwingungen der Phenyläthergruppe zu erwarten. So wird eine sehr starke Bande bei 510 cm^{-1} für den p-Methyl- bzw. 529 cm^{-1} für den p-Äthylphenyl-alkyläther beobachtet bei gleichzeitigem Auftreten einer schwächeren Doppelbande bei 560 und 548 cm^{-1} . Im p-tert.-Butylphenyl-alkyläther fallen diese Absorptionen bei 551 cm^{-1} zusammen.

Bei den ortho-substituierten Phenyläthern liegen die Äther- und γ -(CH)-Banden in den erwarteten Bereichen. Hier ist eine geringe Abnahme der Absorptionsfrequenz der ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$)-Valenzschwingung mit steigender Masse festzustellen, während die entsprechenden para-substituierten Verbindungen konstant um 1245 cm^{-1} absorbieren. Die ($\text{CH}_2\text{-O}$)-Deformationsschwingung befindet sich bei 1050 cm^{-1} im Bereich der ebenen δ -(CH)-Deformationsschwingungen (1033 cm^{-1}) und steigt mit anwachsender Masse des Substituenten zu höheren Werten. Diese ziemlich breite Absorption mit deutlichen Schultern ist auf ein Vorliegen von Rotationsisomeren um die Phenylätherbindung zurückzuführen. Starke Banden treten im fernerem IR-Bereich bei etwa 610 cm^{-1} und zwischen 440 und 495 cm^{-1} auf, von denen die letzteren der nicht-ebenen Ringdeformation zuzuschreiben ist. Eine mit steigender Masse abnehmende, mittlere Bande bei 570 cm^{-1} wird der Phenylätherdeformationsschwingung zugeordnet. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt.

Tabelle 12: Lage der Ätherbanden von Phenylalkyläthern

Phenylalkyl- äther	Bandenlage der Schwingung der Äthergruppe in cm^{-1}	
	Valenzschwingung	Deformationsschwingung
o-Methyl-	1244, 1048	590 (sh)
o-Äthyl-	1240, 1050	592
o-tert.-Butyl-	1231, 1054	568

Die Frequenzlage der (COC)-Schwingung von Phenoläthern wird durch die Beteiligung des Sauerstoffatoms an der Mesomerie des Benzolrings bedingt. Dadurch erfolgt eine Versteifung der Ätherbindung und Vergrößerung der Bindungskonstanten, was zu einer Erhöhung der Absorptionsfrequenz führt. Diesem Effekt wirken alle Einwirkungen entgegen, welche die Mesomerie des Systems beeinträchtigen. Treten sterische Hinderungen der Ätherbindungen auf, so ist es dem Sauerstoffatom nicht mehr gestattet, die Position günstigster Resonanz einzunehmen. Dadurch vermindern sich Bindungsstärke und Frequenz der Ätherbande. Eine Diskussion des Mesomerieeffekts der zweiten Substituenten erübrigt sich, da dieser Para- und Ortho-Substituenten in gleicher Weise betrifft und an den untersuchten Para-Isomeren nicht beobachtet wurde. Unter diesen Aspekten ist es erklärlich, daß mit Abnahme der Kraftkonstanten die Frequenzen der Ätherschwingungen von sterischen gehinderten Phenylalkyläthern in Richtung auf die Bandenlagen aliphatischer Äther verschoben sind.

Für den 2.4-Dimethylphenylundecyläther ist die Valenzschwingung der Äthergruppe bei 1250 cm^{-1} zu erwarten. Festgestellt werden zwei Absorptionen bei 1253 cm^{-1} und 1225 cm^{-1} . Auf Grund der sterischen Hinderung und des elektromeren Effekts beider Methylgruppen ist es wahrscheinlich, daß die niederfrequente Bande mit einer Ätherschwingung in Verbindung gebracht werden muß. Dazu sei darauf hingewiesen, daß auch in

diesem Bereich des Spektrums von 1.2.4.-Trimethoxybenzol in einer Schar von Banden die stärksten bei 1263 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} liegen. Das fernere Infrarot-Spektrum zeigt stärkere Banden bei 441 cm^{-1} (nicht-ebene Ringdeformationsschwingung), bei 558 cm^{-1} und 580 cm^{-1} , wobei die niederfrequente Absorption im Einklang mit den vorgenannten Einflüssen der ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$)-Deformationsschwingung zugeschrieben werden kann.

In dem Spektrum des 2.6-Dimethylphenylundecyläthers ist die relativ niederfrequente Lage der $\nu(\text{COC})$ -Valenzschwingung bei 1202 cm^{-1} auffällig. Sie läßt sich wie bei den ortho-substituierten Verbindungen durch die sterische Hinderung der Ätherbindung erklären und ist auch an den 2.6-Dialkylphenolen beobachtet worden³³⁾. Starke Banden wurden im fernerem Infrarot bei 574 cm^{-1} , 479 cm^{-1} sowie bei 314 cm^{-1} mit einer starken Schulter bei 336 cm^{-1} festgestellt. Die letzteren Absorptionen fallen in den Bereich, in dem die Deformationsschwingungen der substituierenden Methylgruppen möglich sind. Die beiden ersten Banden sind sicherlich der nicht-ebenen Ringdeformationsschwingung und der $\delta(\text{COC})$ -Deformationsschwingung zuzuschreiben. Vermutlich gehört die höher frequente zur Äthergruppe.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in den hier betrachteten alkylsubstituierten Phenylalkyläthern die Wirkung einer sterischen Hinderung der Rotation um die Ätherbindung bemerkbar ist. Sie bewirkt eine Verschiebung der Valenzschwingung zu niederen Wellenzahlen und ist bei o-tert.-Butyl- und 2.6-Dimethylphenyläther erheblich. Ein entsprechendes Verhalten glauben wir im fernerem Infrarot von 590 bis 550 cm^{-1} beobachtet zu haben.

5. Die Viskosität verzweigter Äther

Das Viskosität-Temperatur-Verhalten organischer Flüssigkei-

ten wird von verschiedenen Größen beeinflusst. Um deren Zusammenhang zu beschreiben, sind eine Reihe von Formeln entwickelt worden, von denen die von Batschinski ³⁴⁾ hier erwähnt werden soll. In den bisherigen Untersuchungen ¹⁻⁸⁾ an Äthern und verwandten Verbindungen wurde die Formel von Umstätter $\lg \sin h \ln v = a - n \ln T$ ³⁵⁾ bzw. in der modifizierten Form

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \ln v}{2} = n \log \frac{T_{v=1}}{T}$$

herangezogen ³⁶⁾. Diese empirischen Formeln haben den Vorzug, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität relativ einfach graphisch dargestellt werden kann. Ihr Nachteil ist jedoch, daß sie kaum einen Rückschluß auf das molekulare Geschehen in der Schmelze bieten.

In dieser Arbeit wird die Viskositätsfunktion $\log \eta = \frac{E_v}{RT} + k$ gewählt. Sie erlaubt zwar häufig keine einfache Interpolationen von Zwischenwerten, macht jedoch eine Diskussion der Viskosität nach jüngeren Theorien über das viskose Fließen von Schmelzen bzw. Flüssigkeiten möglich. Die bisher erzielten Daten an Äthern ³⁷⁾ wurden im Hinblick auf die in den Flüssigkeiten vorliegenden Dipolkräfte und die Möglichkeit zur Bildung von Clustern verfolgt. Durch die dabei gewonnenen Ergebnisse entstand die Frage, ob Kettenverzweigungen in der Nachbarschaft der Äthergruppe die Dipolkräfte abschirmen und dadurch zu Viskositätsveränderungen führen würden.

Neuere Anschauungen über das viskose Fließen

Die Grundlage der heutigen Theorien über das viskose Fließen in Schmelzen und Flüssigkeiten bildet die Zellentheorie von Eyring ^{38,39)}. Nach dieser Anschauung hält sich ein Molekül die meiste Zeit in einer von den Nachbarmolekülen umschlossenen Zelle auf. Ein viskoses Fließen findet nur bei Platzwechseln von Molekülen statt, indem Molekülsprünge aus der Gleich-

gewichtslage in Leerstellen zwischen den Nachbarmolekülen stattfinden. Für die Viskosität ist die Größe des Potentialbergs entscheidend. Man erhält einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Temperatur und Viskosität ($\eta = k \exp \frac{E_v}{RT}$), der gemeinhin als Arrhenius-Typ bekannt ist. Hierbei bedeutet E_v die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens. Unter der Annahme, daß die in der Flüssigkeit vorhandenen Löcher unterschiedliche Größe aufweisen, entwickelten Doolittle⁴⁰⁾ sowie Cohen und Turnbull⁴¹⁾ Theorien, die das viskose Fließen durch das freie Volumen und das Volumen der dichtesten Packung der Moleküle in einer Flüssigkeit beschreiben ($\eta = k \exp \frac{V_o}{V_f}$). Beide Theorien wurden von Macedo und Litovitz⁴²⁾ kombiniert. In der nachfolgenden Tabelle sind die aus den Theorien resultierenden Formeln zusammengestellt. Zu bemerken ist, daß alle diese Theorien für kleine, kugelförmige Moleküle abgeleitet worden sind.

Tabelle 13: Theoretische Ableitungen für das Viskositätsverhalten von Flüssigkeiten

1. Eyring³⁹⁾ $\eta = \frac{2 RT}{U_v} \frac{(2 m k T)^{1/2}}{w \cdot v^{2/3}} \exp \frac{E_v}{RT}$
2. Weymann⁴³⁾ $\eta = \frac{(RT)^{1/2}}{E_v} \frac{(2 m k T)^{1/2}}{v^{2/3}} \exp \left(\frac{E_h + p V_h}{RT} - 1 + \frac{E_v}{RT} \right)$
3. Cohen-Turnbull⁴¹⁾ $\eta = \frac{(RT)^{1/2}}{E_v} \frac{(2 m k T)^{1/2}}{v^{2/3}} \exp \left(j \frac{V_o}{V_f} \right)$
4. Macedo Litovitz⁴²⁾ $\eta = \frac{(RT)^{1/2}}{E_v} \frac{(2 m k T)^{1/2}}{v^{2/3}} \exp \left(j \frac{V_o}{V_f} + \frac{E_v}{RT} \right)$

w = Übergangswahrscheinlichkeit, E_h = Bildungsenergie für ein Loch
 E_v = Aktivierungsenergie für das viskose Fließen,
 V_o = Volumen der dichtesten Packung, V_h = Volumen eines Loches,
 U_v = Verdampfungswärme, j = Überlappungsfaktor für freie Volumina (0,5 - 1)

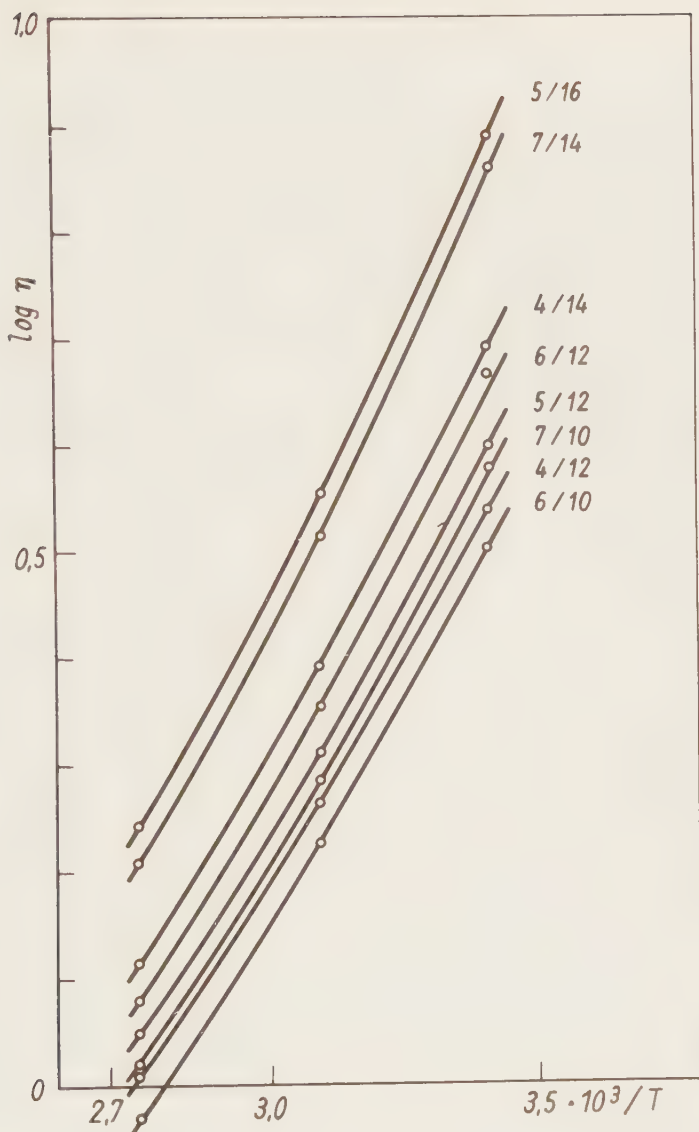
Wenn man den Logarithmus der Viskosität organischer Flüssigkeiten gegen die reziproke Temperatur aufträgt, so werden häufig leicht durchgebogene "Geraden" erhalten. Als typisches Beispiel dieser Art können die Kurven der Alkohole gelten. Bei ihnen ist im Bereich niedriger Temperaturen die Steilheit der $\ln \eta$ -Funktion wesentlich größer als bei höherer Temperatur. Dieses Verhalten wird auf Molekülaggregationen zurückgeführt. Die Alkohole treten nämlich bei niedrigeren Temperaturen zu Verbänden zusammen, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Diese Cluster reagieren nach der Theorie des diskontinuierlichen Fließens als Kollektive und bewirken dadurch eine größere Viskosität. Bei steigender Temperatur tritt ein Zerfall der Cluster ein, so daß insgesamt eine verstärkte Abnahme der Viskosität und eine starke Durchbiegung der $\ln \eta (T)$ -Kurve erfolgen.

Nun ist es denkbar, daß ein Auftreten von Clustern nicht an die Anwesenheit von Wasserstoffbrücken gebunden ist und Cluster auch durch andere Effekte, vor allem in der Nähe des Schmelzpunkts, bewirkt werden ⁴⁴⁾, z.B. hervorgerufen durch kooperative Fluktuationen. Wenn die Lebensdauer dieser Cluster im Vergleich zur Relaxationszeit der Strömung relativ groß ist, wird auch eine Erhöhung der "normalen" Viskosität und eine Abweichung vom Arrhenius-Typ erfolgen. Es lag nahe, jede Abweichung vom Arrhenius-Typ entsprechend zu deuten. In neuerer Zeit wurde ein Zusammenhang zwischen der Rotation der Moleküle und der Viskosität in der Nähe des Schmelzpunktes angenommen ⁴⁵⁾. So soll im Arrhenius-Bereich der Viskosität eine ungehinderte Rotation um mindestens zwei Molekülachsen erfolgen, während eine Hinderung der Rotation ein abweichendes Verhalten bewirkt. Nach dieser Auffassung soll dieser Zusammenhang durch das Verhältnis der Molekülachsen beschrieben werden können. Es wird geschlossen, daß nur bei kugelförmigen oder nahezu kugelförmigen Molekülen das vis-

kose Fließen durch eine Arrhenius-Formel erfaßt werden kann.

Viskosität α -verzweigter Dialkyläther

Bei den von uns untersuchten Verbindungen handelt es sich um Verbindungen größerer Kettenlänge. Die Moleküle sind naturgemäß nicht kugelförmig und bilden mehr oder weniger geknäulte Ketten. Die erhaltenen $\log \eta$ (T)-Kurven weichen von der idealen Arrhenius-Geraden mehr oder minder ab. Wir waren jedoch der Meinung, daß sich gerade in der unterschiedlichen Durchbiegung der Kurve die Besonderheiten der Molekülstruktur auswirken würden. Um dies zu verdeutlichen, sind in Darstellung 2 die $\log \eta$ (T)-Kurven von verzweigten Äthern dargestellt, denen gemeinsam ist, daß die Verzweigung in enger Nachbarschaft zum Äthersauerstoff ansetzt. Es sind jeweils zwei Verbindungen gleichen Molekulargewichts ausgewählt worden, die sich nur durch die Lage von Äthergruppe und Seitenkette in der Hauptkette unterscheiden. Diese paarweise Darstellung wurde für metamere Verbindungen verschiedener Kettenlängen wiederholt. Dabei werden Kurven erhalten, die in etwa dem gleichen Abstand voneinander verlaufen und mit steigendem Molekulargewicht eine höhere Viskosität besitzen. Der nahezu parallele Verlauf der $\log \eta$ (T)-Kurven bedeutet, daß die Aktivierungsenergie für das viskose Fließen in diesen Verbindungen in der gleichen Größenordnung liegt. Das nur geringe Abweichen von der Arrhenius-Geraden läßt darauf schließen, daß eine konstante Aktivierungsenergie für das Fließen maßgeblich ist und sich andere Effekte wenig bemerkbar machen. Bei der Verschiebung der Äthyl-Seitenkette und der Äthergruppe zur Kettenmitte wird beobachtet, daß die Viskositäten z.B. in den isomeren Paaren Hexyl-(3)-decyl-/sek.-Butyl-dodecyläther oder Pentyl-(3)-dodecyl-/Heptyl-(3)-decyläther abfallen.



Darstellung 2: Temperaturverhalten der Viskosität verzweigter Dialkyläther ($\log \eta = f(1/T)$)

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 4/12 sek.-Butyl-dodecyläther; | 4/14 sek.-Butyl-tetradecyläther |
| 5/12 Pentyl-3-dodecaläther; | 5/16 Pentyl-3-hexadecyläther |
| 6/10 Hexyl-3-decyläther; | 6/12 Hexyl-3-dodecyläther |
| 7/10 Heptyl-3-decyläther; | 7/14 Heptyl-3-tetradecyläther |

Ein ähnliches Verhalten wurde von W. Grunow ³⁷⁾ in unverzweigten metameren Dialkyläthern bei einer Annäherung der Stellung der Äthergruppe zur Kettenmitte erkannt und auf eine steigende Abschirmung des Dipols durch Alkylreste zurückgeführt. Es lag nahe zu erwarten, daß eine α -Alkylsubstitution sich durch einen Abschirmungseffekt auf die Äthergruppe auswirken würde und eine durch die unterschiedliche Stellung der Äthergruppe bewirkte Viskositätsänderung beeinträchtigen oder verhindern würde, was allerdings in Gegensatz zu unseren Meßergebnissen steht. Es läßt sich jedoch andererseits zeigen, daß auch bei verzweigten Kohlenwasserstoffen eine Verminderung der Viskosität beim Übergang von außen- zu mittelständigen Alkylgruppen auftritt.

Tabelle 14: Viskositäten von Butyldokosanen ⁴⁶⁾

Alkyl-dokosane	kinematische Viskositäten in [c St] bei		
	20°C	60°C	98,9°C
5-n-Butyl-	21,29	6,35	3,03
7-n-Butyl-	20,50	6,11	2,93
9-n-Butyl-	19,46	5,87	2,83
11-n-Butyl-	19,01	5,76	2,79
(Hexakosan)	20,00	6,56	3,30

Aus dem Vergleich dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, daß die Viskosität verzweigter Äther in erster Linie von der verzweigenden Kette abhängt und eine evtl. vorhandene Abschirmung durch den Verzweigungseffekt überkompensiert wird. Das deutet darauf hin, daß nicht die vom Ätherdipol ausgehenden intermolekularen Kräfte und die Ausbildung von Clustern entscheidend sind. Wahrscheinlich wird die Viskosität von verzweigten Dialkyläthern ebenso wie die von verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch die Dispersionskräfte und

die Geometrie der Moleküle geprägt.

Gradkettige ω -Phenyldialkyläther

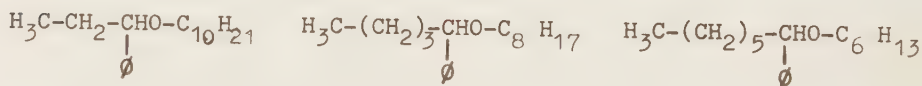
In der Disseration von P. Groß ¹³⁾ war eine Viskositätsmin-
derung beim Übergang von Phenylglykoläthern zu den isomeren
Benzylglykoläthern beobachtet worden. Diese Erscheinung wur-
de auf die Ausbildung von Clustern zurückgeführt, die ihre
Ursache in der intermolekularen Wechselwirkung von Phenyl-
resten mit Äthergruppen haben sollten. Die intramolekulare
Trennung der beiden Gruppen durch CH_2 -Gruppen sollte auch
die Aggregation von verschiedenen Molekülen erschweren und
die Viskosität erniedrigen. Nicht auszuschließen war jedoch,
daß die induktive Wirkung zwischen Äthergruppe und Phenyl-
rest sowie das resultierende unterschiedliche Dipolmoment
für die Viskosität verantwortlich waren. Von uns sind die
Viskositäten der gradkettigen isomeren Phenylalkyläthern un-
tersucht worden, bei denen die Äthergruppe vom Phenylrest
durch mehrere Methylengruppen getrennt ist. Hierbei ist nach
den infrarot-spektroskopischen Messungen anzunehmen, daß kei-
ne intramolekulare Wechselwirkung zwischen Äthersauerstoff
und Benzolrest stattfindet. Beim Übergang vom β -Phenyläthyl-
undecyläther zum ω -Phenylamyl-octyläther tritt nur eine gering-
fügige Viskositätsverminderung im gesamten beobachteten Tem-
peraturbereich auf, so daß nahezu parallele Kurvenzüge im
 $\log \eta (T)$ -Diagramm resultieren, die praktisch aufeinander-
fallen. Auch hier haben wir also mit einer konstanten Ener-
gie des viskosen Fließens zu rechnen.

Tabelle 15: Viskositäten von Phenylalkyläthern

Äther	Viskositäten [c St]		
	20°C	50°C	90°C
Benzyl-dodecyl-	7,715	3,774	1,973
β-Phenyläthylundecyl-	8,263	3,882	2,002
γ-Phenylpropyldecyl-	8,104	3,812	1,974
ε-Phenylamyl-octyl-	8,003	3,740	1,927

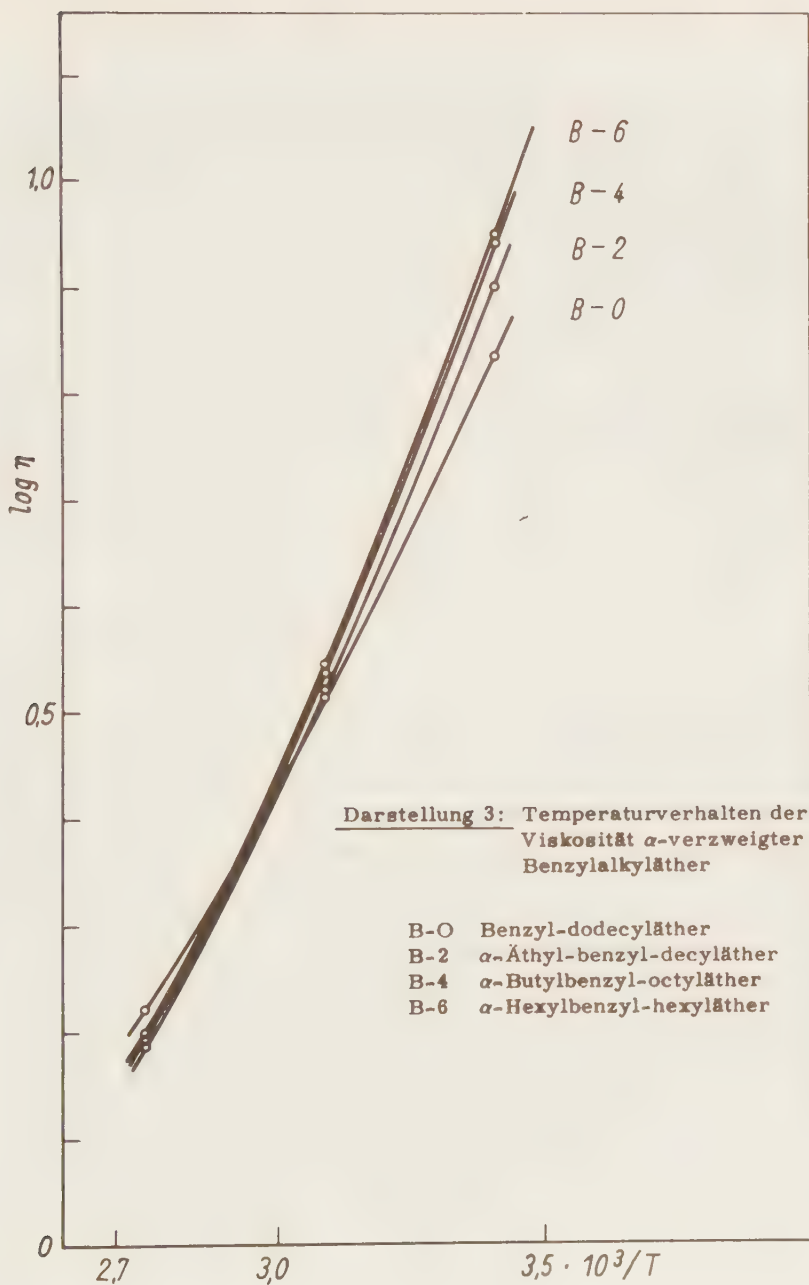
Viskosität α-verzweigter Benzyläther

Folgen wir der Theorie einer Clusterbildung, dann kann erwartet werden, daß das Auftreten von Clustern auf Grund von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Äthergruppen und dem Benzolring durch eine in enger Nachbarschaft zu beiden stehende Verzweigung beeinträchtigt wird. Wir haben daher in α-Stellung, d.h. zwischen Phenylrest und Äthergruppe, verzweigte Benzyläther verglichen. Die Länge der Verzweigung wächst zu Lasten der Hauptkette.



Es zeigte sich, daß mit einer näheren Stellung des Phenylrestes zur Kettenmitte die Viskosität bei niedrigeren Temperaturen ansteigt, jedoch bei höheren Temperaturen abfällt. Die resultierenden $\log \eta (T)$ -Diagramme weisen eine stärkere Durchbiegung und eine ansteigende Aktivierungsenergie für die mittelständigen Phenylreste auf (Darstellung 3).

Betrachten wir die Äthergruppe allein, so wäre nach den Ergebnissen von W. Grunow³⁷⁾ ein Abfall der Viskosität durch



eine Annäherung zur Kettenmitte zu erwarten. Der beobachtete Anstieg der Viskosität und die Erhöhung der Aktivierungsenergie stehen jedoch im Widerspruch dazu. Die Viskositätseigenschaften dürften daher auf das Verhalten des Phenylrestes und nicht auf die Stellung der Äthergruppe zurückzuführen sein. Tatsächlich ist diese Erscheinung wie in der Tabelle 16 ersichtlich, auch an Alkylbenzolen festzustellen.

Tabelle 16: Viskosität von Phenyldodecanen ⁴⁷⁾

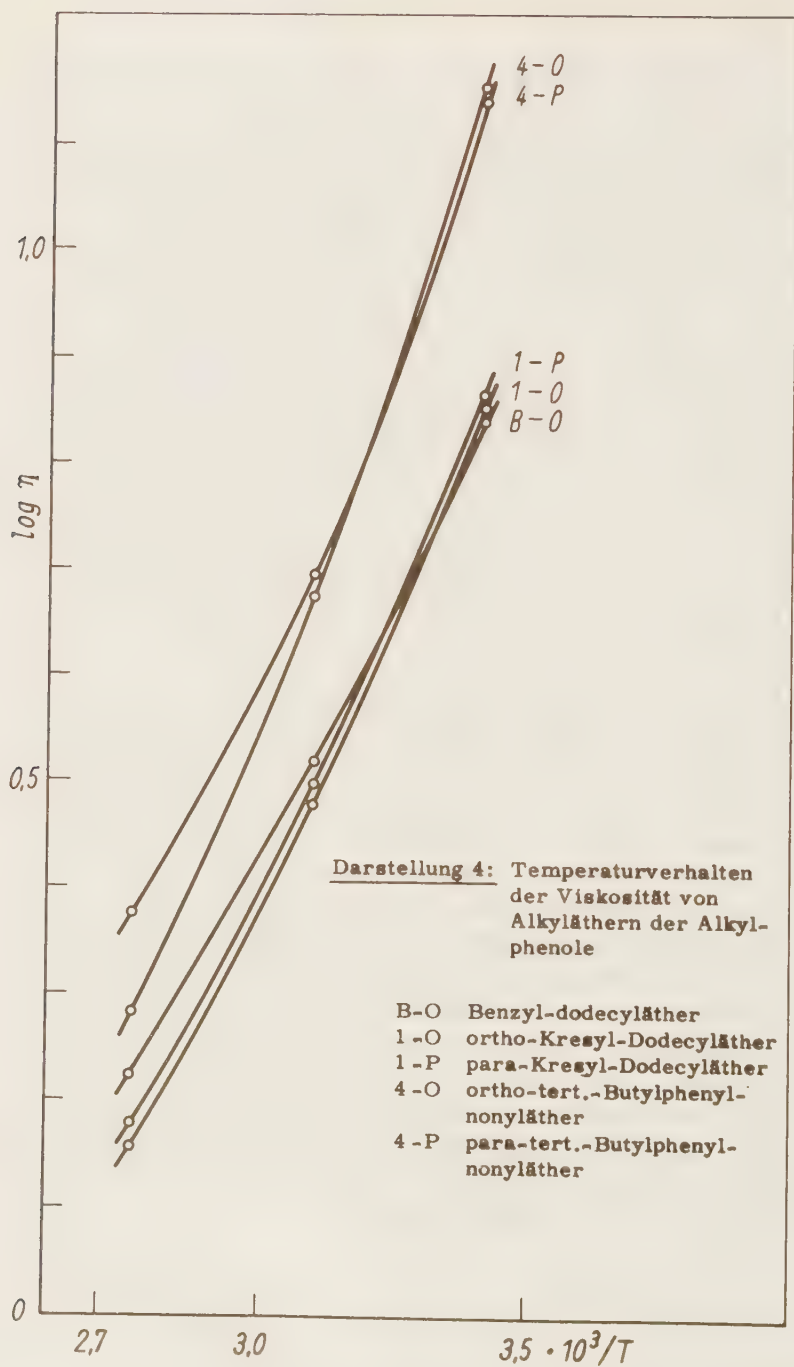
Stellung des Phenylrestes	Viskosität der Phenyldodecane in [c St] bei	
	20°C	80°C
2	6,88	1,97
3	6,43	1,86
4	7,82	1,91
5	8,45	1,90
6	8,80	1,97

Dieses Verhalten kann durch Assoziationen kaum erklärt werden. Eher ist einzusehen, daß durch eine mittlere Stellung eine intermolekulare Annäherung der Phenylreste erschwert ist und eine Bildung von Clustern, die gerade eine enge Nachbarschaft erfordern, weitgehend verhindert wird. Die Ursache ist möglicherweise in der Geometrie des Moleküls zu suchen. Hierfür spricht das gleichartige Viskosität/Temperatur-Verhalten von Alkylphenyläthern und Alkylbenzolen. Die auffällige Gemeinsamkeit dieser beiden Verbindungsreihen ist die Stellung der Phenylreste im Molekül, kurzum die Geometrie der Verbindungen. Ferner soll darauf hingewiesen werden, daß die gaschromatographischen Eigenschaften auf einer unpolaren Säule mit der Reihenfolge der Viskosität bei höherer Temperatur parallel laufen und durch die mittleren Radien der Moleküle erklärbar sind.

Kernsubstituierte Phenyläther

Es bestand die Möglichkeit, daß ortho-substituierte Alkyläther ein Viskositätsverhalten zeigten, daß mit dem der α -verzweigten Benzyläther vergleichbar war. Es wurden Phenylalkyläther untersucht, die in Ortho- oder Parastellung zur Alkoxykette durch Alkylreste substituiert waren. Eine Vergrößerung des Substituenten ging jeweils zu Lasten der Alkoxygruppe. Bei den para-substituierten Phenylalkyläther rief eine Vergrößerung des Alkylsubstituenten auch eine größere Viskosität hervor. Wie P. Studt ¹⁴⁾ zeigen konnte, ist in der Kohlenwasserstoffreihe diese Erscheinung auf die niederen Alkylsubstituenten beschränkt. Lag die Position des Phenylrestes in der Nähe der Molekülmitte, so waren keine Viskositätsunterschiede zu bemerken. In den von uns untersuchten Para-Butylphenylalkyläthern ist dies ebenfalls festzustellen, wobei dieser Effekt durch die Verzweigung und einen Polaritätsanstieg gegenüber den Methylläthern unterstützt wird.

Die orthoständigen Alkylgruppen-haltigen Verbindungen zeigen im allgemeinen eine geringere Viskosität als die para-alkylierten Isomeren. Auffällig ist jedoch, daß ihre $\log \eta$ (T)-Diagramme eine größere Steigerung gegenüber den entsprechenden Para-Verbindungen aufweisen (Darstellung 4). Dieses Verhalten läßt auf eine größere Aktivierungsenergie für das viskose Fließen schließen. Dies läßt sich nicht durch Clusterbildung erklären, denn es ist nicht einzusehen, daß die orthoalkylsubstituierten Verbindungen eher Assoziate bilden können. Wenn man eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen Phenylresten und Äthergruppen annehmen will, so wäre das umgekehrte Verhalten zu erwarten, da dann mit der Abschirmung der Äthergruppe und des Phenylrestes eine Annäherung von Molekülen behindert werden würde. Es liegt auch hier näher, die Viskositätserscheinungen auf die Geometrie des Moleküls, z.B. auf seinen relativen Radius zurückzuführen.



6. Berechnung von Molekölradien

Grundlagen und allgemeine Berechnungen für aliphatische Äther
Die Moleküle mittlerer Kettenlänge liegen in der Schmelze schon weitgehend in geknäulter Form vor. Daher kann der Radius des Moleküls, bedingt durch die vielen möglichen Konformationen, am besten durch statistische Methoden beschrieben werden. So sind für lineare Moleküle Berechnungen von P. Debye⁴⁸⁾ und für verzweigte Moleküle von B. Zimm und Mitarbeiter^{49,50)} unter Benutzung eines Segmentmodells mit freier Drehbarkeit der Segmente in allen Richtungen durchgeführt worden.

Für die vergleichenden Untersuchungen an Äthern wurden von uns die Arbeiten von K. Altenburg⁵¹⁾ benutzt. Bei der angewandten Methode wird die freie Drehbarkeit um die Einfachbindung nur unter Berücksichtigung des Valenzwinkels gestattet (Modell der Valenzwinkelkette). Die Wasserstoffatome wurden nicht in die Rechnung einbezogen, so daß die Raumerfüllung unbeachtet blieb. Es wurde also ein Molekül $C_N H_M$ auf ein Modell aus N gleichen Massenpunkten reduziert. Zur Vereinfachung der Rechnung konnte der Unterschied der Länge (C-O-C)-Bindungen zu den (C-C-C)-Bindungen sowie die Abweichung des Winkels zwischen den Sauerstoffbindungen vom Tetraederwinkel vernachlässigt werden, da allen untersuchten Molekülen nur je ein Sauerstoffatom angehört und die Korrekturen alle Moleküle in gleicher Weise betreffen.

In einem Molekül von N Massenpunkten ist das mittlere Radiusquadrat über alle Konformationen

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \bar{r}_i^2$$

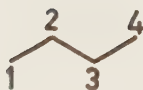
wobei r_i der Abstand des Massenpunktes i vom Schwerpunkt des Moleküls ist. Durch Umformung wird die Gleichung erhalten

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \bar{a}_{ij}^2$$

wobei a_{ij} der Abstand des i-ten Massenpunktes vom j-ten Massenpunkt des Moleküls ist. Diese Gleichung besagt, daß der quadratische Mittelwert des Radius erhalten wird, wenn die in einem Molekül zwischen den einzelnen Massenpunkten auftretenden quadratischen Mittelwerte der möglichen Abstände summiert werden. Da in den untersuchten Verbindungen manche Bindungslängen häufiger auftreten, so läßt sich die Gleichung umformen:

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_i n_i a_i^2 \quad \text{bzw.} \quad \bar{R}^2 = \frac{a_1^2}{N^2} \cdot S^2$$

wobei a_i den mittleren Abstand, n_i dessen Häufigkeit, Z die Zahl der Bindungen und S^2 den Mittelwert des Quadrats eines Radius in bezogenen Größen darstellt, kurz "reduzierter Radius" genannt. Die mittleren Abstände werden von der Richtung unabhängig betrachtet, so daß der Faktor $1/2$ entfällt. Dieses Verfahren soll am Butanmolekül verdeutlicht werden.



Es treten die Abstände $a_{1,2}$ von der Größe der Kohlenstoffbindung dreimal auf. Die Abstände $a_{1,3}$, die von übernächsten Nachbarn, findet man zweimal (1-3, 2-4) und die Abstände $a_{1,4}$, die zwischen zwei drittnächsten Nachbarn auftreten, einmal (1-4). So ergibt sich

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{16} (3 \bar{a}_{1,2}^2 + 2 \bar{a}_{1,3}^2 + 1 \bar{a}_{1,4}^2)$$

bzw. bezogen auf den Abstand der (C-C)-Einfachbindung a_1

$$\bar{R}^2 = \frac{a_1^2}{16} (3 \frac{\bar{a}_{1,2}^2}{a_1^2} + 2 \frac{\bar{a}_{1,3}^2}{a_1^2} + 1 \frac{\bar{a}_{1,4}^2}{a_1^2})$$

Die Abstände zwischen den Atomen a_1 lassen sich durch Vektoraddition bestimmen. Unter Berücksichtigung des Supplementwinkels zum Tetraederwinkel ($70^\circ 32'$) lautet die Eyringsche

Formel 52)

$$S_i^2 = \frac{\bar{a}_1^2}{a_1^2} = 2 Z_i + \frac{3}{2} \left(\left(\frac{1}{3} \right)^{Z_i} - 1 \right)$$

wobei Z_i die Anzahl der Bindungen zwischen den zu betrachtenden Atomen zählt. (Die Zahl Z ist leicht durch die Zahl der Atome N zu ersetzen). Für das Butan errechnen sich daraus die Werte

$$S^2 = 12\frac{8}{9} \quad \text{und} \quad \bar{R}^2 / a_1^2 = 0,8056$$

Für die lineare Kette läßt sich auf einfache induktive Weise ein Ausdruck finden, der das etwas umständliche Abzählen der Abstände erübrigt. Wenn der reduzierte Radius eines Moleküls mit N Molekülen bekannt ist, so müssen zur Berechnung S_{N+1} des nächstgrößeren Homologen die Abstände von dem hinzukommenden Atom zu jedem der alten Kette ermittelt werden. Die Abstände zwischen dem $(N+1)$ -ten Atom und allen bis zum 2. Atom sind jedoch ebenso groß wie die für den Vorgänger zwischen dem N -ten und 1. Atom, dessen Werte bekannt sind. Neu zu berechnen ist nur der Abstand zwischen den beiden Enden. Wendet man nun hierbei die Eyringsche Formel an, so ergibt sich der Ausdruck

$$S^2 = \frac{1}{3} N^3 - \frac{3}{4} N^2 + \frac{7}{6} N - \frac{9}{8} + \frac{9}{8} \left(\frac{1}{3} \right)^N$$

für die aliphatische Kette. Die Größe N gibt die Anzahl der Massenpunkte an. Nach dieser Formel haben wir die für unsere Untersuchungen benötigten Werte ermittelt, während für die Ketten bis zum Eikosan die Werte schon tabelliert waren ⁵¹⁾.

Für die Berechnung von Molekülradien verzweigter Moleküle werden verschiedene Methoden vorgeschlagen ⁵³⁾. Die Molekülradien wurden in der Art berechnet, daß die reduzierten Radien von Kettenendpunkt zu Kettenendpunkt bestimmt und die

dadurch mehrmals gezählten Kettenteilstücke abgezogen wurden, die bis zum Verzweigungspunkt gingen.

$$S^2 = \sum_j \sum_{j>i} S_{ij}^2 - \sum_i \sum_v S_{iv}^2$$



Die reduzierten Radien sind für die betreffenden, aliphatischen Äther in der nachstehenden Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Relative Trägheitsradien von verzweigten Äthern

Äther *)	S_v^2	$\bar{R}^2 a_1^2$	$g^{**})$
C ₄ -O-C ₁₀	928,847	4,128	0,954
C ₄ -O-C ₁₂	1387,847	4,802	0,964
C ₄ -O-C ₁₄	1976,847	5,476	0,970
C ₅ -O-C ₁₀	1103,171	4,309	0,926
C ₅ -O-C ₁₂	1617,171	4,991	0,939
C ₅ -O-C ₁₄	2269,171	5,672	0,946
C ₅ -O-C ₁₆	3075,171	6,353	0,957
C ₆ -O-C ₁₀	1307,946	4,525	0,908
C ₆ -O-C ₁₂	1880,946	5,210	0,923
C ₆ -O-C ₁₄	2599,946	5,895	0,935
C ₆ -O-C ₁₆	3480,946	6,580	0,944
C ₇ -O-C ₁₀	1545,204	4,769	0,897
C ₇ -O-C ₁₂	2181,204	5,453	0,913
C ₇ -O-C ₁₄	2971,204	6,138	0,925

*) C₄ = Isobutyl, C₅ = Pentyl-(3)-, C₆ = Hexyl-(3)-,

C₇ = Heptyl-(3)-, C₁₀ bis C₁₆ = C₁₀H₂₁ bis C₁₆H₃₃

**) $g = \bar{R}^2$ verzweigt / $\bar{R}^2$ normal

Grundlage und Berechnung aromatenhaltiger Äther

Um die reduzierten Radien solcher Moleküle zu errechnen, die einen Benzolring enthalten, wurde ein von K. Altenburg ⁵⁴⁾ angewandtes Verfahren herangezogen. Hierbei wird das Alkylbenzol auf eine verzweigte Kette zurückgeführt, in der der Mittelpunkt des Benzolrings als Kettenpunkt betrachtet wird. Die letzten Glieder der Kette haben den Abstand vom C₁-Atom der Seitenkette bis zum Mittelpunkt des Benzolrings ($a_1 + a_2$) und den vom Mittelpunkt des Rings bis zum Gerüstatom des Benzolrings a_2 , wobei a_1 die Länge der aliphatischen Einfachbindung und a_2 die der aromatischen Bindung sein sollen. Die betreffenden Supplementwinkel β zum Winkel zwischen den letzten Gliedern sind dann 0°, 60° oder 120°, je nach dem, ob eine p-, m- oder o-Stellung des betrachteten Atoms vorliegt.

Aus der für diesen Fall gültigen Gleichung

$$\begin{aligned} \bar{S}_{0,Z}^2 &= \bar{S}_{0,Z-2}^2 + (a_1 + a_2)^2 + a_2^2 \\ &+ 2 a_1 (a_1 + a_2 + a_2 \cos \beta_{Z-1}) \cdot \frac{0,333 - 0,333^{Z-1}}{0,667} + \\ &+ 2 (a_1 + a_2) a_2 \cos \beta \end{aligned}$$

wurde eine Form entwickelt, die die schrittweise Ermittlung der "reduzierten Radien" für homologe 1-Phenylalkane erleichterte.

$$S_{0,Z}^2 = f a_1^2 + g a_1 \cdot a_2 + h a_2^2$$

wobei

$$f = 2Z + \frac{3}{2} \left(\frac{1}{3}\right)^{Z-1} - \frac{7}{2}$$

$$g = 3 (1 + \cos \beta_{Z-1}) (1 - \left(\frac{1}{3}\right)^{Z-1})$$

$$h = 2 (\cos \beta_{Z-1} + 1)$$

und

$$\bar{S}^2 = A_Z a_1^2 + B_Z a_1 a_2 + C_Z a_2^2$$

wobei
$$A_Z = A_{Z-1} + \sum_1^Z h_1 + 5 f_Z$$

$$B_Z = B_{Z-1} + 2 g_{n,o} + 2 g_{n,p} + 1 g_{n,p}$$

$$C_n = 36 + 12 (n-1)$$

für $n \geq 2$

$$\cos \beta = \pm 1/2, +1$$

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Die "reduzierten Radien S_n^2 " und quadratischen Mittelwerte, der Radien R^2 , bezogen auf die Länge einer Einfachbindung, für Alkylphenyläther

Ä t h e r $C_{6+n}H_{6+2n}O$	a_1^2 -Werte		$a_1 a_2$ -Werte		a_2^2 -Werte
C_7H_8O	23	+	28	+	60
$C_8H_{10}O$	54	+	45,33	+	72
$C_9H_{12}O$	101,33	+	63,11	+	84
$C_{10}H_{14}O$	167,11	+	81,04	+	96
$C_{11}H_{16}O$	253,37	+	99,02	+	108
$C_{12}H_{18}O$	362,13	+	117,01	+	120
$C_{13}H_{20}O$	495,38	+	135,01	+	132
$C_{14}H_{22}O$	655,14	+	153,01	+	144
$C_{15}H_{24}O$	843,40	+	171,01	+	156
$C_{16}H_{26}O$	1062,16	+	189,01	+	168
$C_{17}H_{28}O$	1313,41	+	207,01	+	180
$C_{18}H_{30}O$	1599,18	+	225,01	+	192
$C_{19}H_{32}O$	1921,44	+	243,01	+	204
$C_{20}H_{34}O$	2282,20	+	261,01	+	216
$C_{21}H_{36}O$	2683,47	+	279,01	+	228
$C_{22}H_{38}O$	3127,23	+	297,01	+	240
$C_{23}H_{40}O$	3615,50	+	315,01	+	252
$C_{24}H_{42}O$	4150,27	+	333,01	+	264
$C_{25}H_{44}O$	4733,53	+	351,01	+	276
$C_{26}H_{46}O$	5367,30	+	369,01	+	288
$C_{27}H_{48}O$	6053,57	+	387,01	+	300
$C_{28}H_{50}O$	6794,34	+	405,01	+	312
$C_{29}H_{52}O$	7591,62	+	423,01	+	324
$C_{30}H_{54}O$	8447,39	+	441,01	+	336

Die reduzierten Radien α -verzweigter Benzylalkyläther wurden nach den für die verzweigten Moleküle der aliphatischen Reihe benutzten Methoden ermittelt und sind in der Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Relative Trägheitsradien der Benzyläther

Benzyläther	s^2	$\frac{R^2}{a^2}$	$g = \frac{R_{\text{verzw.}}}{R_{\text{normal}}}$
n-Dodecyl-	2308,32	5,7708	1
α -äthyl-n-decyl-	2043,20	5,1080	0,88
α -butyl-n-octyl-	1875,07	4,6876	0,81
α -hexyl-n-hexyl-	1803,05	4,5076	0,78

Beim Vergleich der Phenoläther wurde auf eine Berechnung der relativen Molekülradien verzichtet, weil sich hier die Kohäsionskräfte schlecht durch die Geometrie des Moleküls beschreiben lassen. Die Änderung der Molekülradien durch verschiedene Substitutionen mit den unterschiedlichen Ketten ist nämlich mit der des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit der Alkylreste eng verknüpft. Die Kohäsionseigenschaften werden dadurch stärker beeinflußt als durch die unterschiedlichen Radien des Moleküls. Es soll jedoch an der nachstehenden Tabelle der Einfluß der Stellung des Substituenten am Benzolring auf den relativen Molekülradius des betreffenden Moleküls erläutert werden.

Tabelle 20: Relative Trägheitsradien der Dialkylbenzole

Benzol	$\frac{\bar{R}^2}{a^2}$
1.2-Di-methyl-	1,3509
1.4-Di-methyl-	1,5210
1-Methyl-2-äthyl-	1,6423
1-Methyl-4-äthyl-	1,9345
1-Methyl-2-propyl-	1,9667
1-Methyl-4-propyl-	2,3377
1-Methyl-2-isopropyl-	1,8225
1-Methyl-4-isopropyl-	2,1871
2-Äthyl-1,5-methyl-	1,7948
2-Äthyl-1,4-methyl-	1,9889
1.2-Diäthyl-	1,3509
1.4-Diäthyl-	1,5210
1-Propyl-4-methyl-	2,3377

Aus diesen Ergebnissen können für die disubstituierten Benzole folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die Ortho-Substitution führt zu einer Verringerung des Molekülradius gegenüber der entsprechenden para-substituierten Verbindung.
2. Wird der para-ständige Substituent durch einen Ortho-Substituenten und einen Para-Substituenten derart ersetzt, daß die Anzahl ihrer C-Atome der des ursprünglichen Substituenten entspricht, so tritt eine Verringerung des Molekülradius auf.
3. Wird die Hauptkette zugunsten der Länge der Substituentenkette verkürzt, so nimmt der Molekülradius ab.

Es ist leicht einzusehen, daß die Größe der Effekte mit steigendem Molekulargewicht abnimmt und bei den von uns dargestellten Molekülen keine auffallende Rolle spielen wird.

7. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Moleküle in nichtelektrolytischen Flüssigkeiten unterliegen verschiedenen intermolekularen Kräften. Die wesentlichen sind Dipol-, Induktions- und Dispersionskräfte sowie die Brückenbindungskräfte. Im Fall der von uns untersuchten Verbindungen haben wir uns nur mit den ersten drei zu beschäftigen. Die mittlere Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle im Abstand r auf Grund ihrer Dipole u_1 und u_2 führt zu einer Orientierung der Moleküle und beträgt nach Keesom

$$E_0 = - \frac{2}{3} \frac{u_1 \cdot u_2}{r^6} \cdot \frac{1}{kT}$$

Ein polares Molekül influenziert ferner einem anderen unpolaren Molekül mit der Polarisierbarkeit α ein Dipolmoment. Die Energie zwischen beiden Dipolen wird durch die nachstehende Gleichung beschrieben.

$$E_i = - \frac{2 \alpha u^2}{r^6}$$

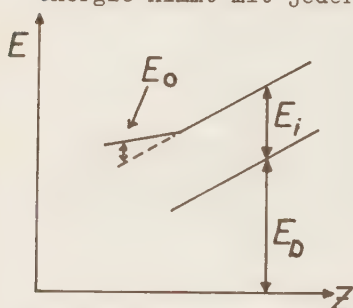
Zwischen Molekülen treten ferner noch Dispersionskräfte auf, die auf einer quasi fluktuierenden Elektronenverteilung in einem Molekül beruhen. Die um einen Atomkern kreisenden Elektronen gleichen nämlich einem schnell rotierenden Dipol, dessen zeitliches Mittel zwar gleich null ist, der jedoch in anderen Molekülen gleichgerichtete im gleichen Rythmus wechselnde Dipole erzeugt. Die dabei entstehende Dispersionsenergie beträgt für kugelsymmetrische Moleküle

$$E_D = - \frac{3 \alpha^2 \cdot I}{4 r^6}$$

wobei I die Ionisierungsenergie ist.

Kohlenwasserstoffe zeigen als unpolare Substanzen nur Anziehungskräfte, die auf der Dispersion beruhen. In polaren Molekülen haben wir daneben noch eine orientierende Dipol-Dipol-

Wechselwirkung und eine Induktionswirkung zu erwarten. In den homologen Ätherreihen ist praktisch mit einem gleichgroßen Dipolmoment zu rechnen, dessen Größe in erster Näherung durch die polare Gruppe gegeben ist. In den Anfangsgliedern der homologen Reihe macht die Orientierungsenergie einen großen Teil der gesamten Kohäsionsenergie aus. Da nun mit jeder hinzukommenden CH_2 -Gruppe die Polarisierbarkeit um einen bestimmten Betrag $\Delta \alpha$ ansteigt, so ist einzusehen, daß der Anteil der Dispersionsenergie wächst. Die Induktionsenergie nimmt mit jeder neuen CH_2 -Gruppe zu. In den Schmelzen



höherer Homologen der Ätherreihe wird also die Kohäsionsenergie fast ausschließlich von den Dispersionskräften und zu einem kleinen Prozentsatz von den Induktionskräften gestellt, während der Beitrag der orientierenden Energie vernachlässigbar gering ist (vgl. Schemazeichnung).

Bei der von uns durchgeführten Gaschromatographie können wir von einer stark verdünnten Lösung des Äthers in der stationären Phase ausgehen. Die Kohäsionskräfte können daher durch die von dem gelösten Molekül und die von der stationären Phase ausgehenden Kräfte beschrieben werden. Die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen sollte sehr gering sein.

Da in einer unpolaren Phase keine Dipole vorliegen, wird hier das Retentionsverhalten nur durch die Dispersions- und Induktionskräfte beeinflusst. Innerhalb der homologen Reihe steigen die Dispersionskräfte monoton mit jedem höheren Homologen an, da die Polarisierbarkeit der gelösten Moleküle stetig wächst, während die Polarisierbarkeit der stationären Phase konstant ist. Die Induktionskräfte sind durch das konstante Dipolmoment der Verbindungen und die konstante Polarisierbarkeit der stationären Phase unverändert.

*) Streng genommen ist noch der Energieunterschied auf Grund der unterschiedlichen Polarisierbarkeit von Äther- und Methylengruppe zu berücksichtigen.

Es ist daher erklärlich, daß die Logarithmen der Retentionszeiten der von uns untersuchten Ätherreihen praktisch die gleiche Steigung aufweisen. Die durch die absoluten Glieder charakterisierte Höhenlage der $\log t_R(n)$ -Kurve ist für die verschiedenen Ätherreihen unterschiedlich. Da die isomeren Moleküle der verschiedenen Reihen die gleichen Atomgruppen enthalten, liegt es nahe, die Ursache in der unterschiedlichen Anordnung, im Molekülbau zu suchen.

In unseren Überlegungen gehen wir dabei von der Tatsache aus, daß die Moleküle mit mehr mittelständigen Seitenketten quasi kompakter und stärker geknäult erscheinen. Ziehen wir zur Beschreibung dieser Erscheinung die relativen Radien heran, so haben wir eine qualitative Übereinstimmung zwischen dem Retentionsverhalten und den relativen Radien gefunden, so daß sich sagen läßt, daß ein Molekül einen umso geringeren Retentionswert zeigt, je geringer sein relativer Molekülradius ist (in unserem Fall gilt für Äther mit 20-Kettengliedern angenähert die Gleichung $\log t_R^{260} = 19,5 \bar{R}^2 - 33,8$). Die Ursache dieser Erscheinung muß nun wiederum in den intermolekularen Kräften gesucht werden. Diese sind mit der 6. Potenz vom Abstand der in Wechselwirkung tretenden Moleküle abhängig, was bedeutet, daß in erster Linie die Atome für die Wechselwirkung maßgeblich sind, die sich in der äußeren Sphäre des geknäulten Moleküls aufhalten, damit in nächster Nachbarschaft zum Nachbarmolekül stehen und sich gleichsam an der Oberfläche des geknäulten Moleküls befinden. Um diese Oberfläche zu beschreiben, gehen wir davon aus, daß verschieden stark verzweigte Moleküle unterschiedliche Verteilungen von Knäulungsformen besitzen. Anschaulich wird diese Überlegung, wenn wir uns die Moleküle als Ellipsoide vorstellen. Jedem Molekül sind entsprechend seiner verschiedenen Knäulungsformen eine Reihe von volumengleichen Ellipsoiden verschiedener Exzentrizität und Oberfläche zuzuschreiben. Ein Maß für die entstehende Verteilung ist die Kugel

mit dem relativen Molekölradius. Wenn wir für verschiedene Moleküle gleichen Molekulargewichts die Oberflächen der betreffenden Kugeln vergleichen, so erhalten wir ein anschauliches Maß für von der Molekülgeometrie abhängigen Kohäsionskräfte. Bei den α -verzweigten Benzyläthern ist die Geometrieabhängigkeit recht augenfällig. Die Abnahme des relativen Radius bedeutet hier gleichzeitig eine statistische Verringerung der den Nachbarmolekülen zugekehrte Benzolfläche. Da diese jedoch für die Wechselwirkungen in besonderem Maße verantwortlich ist, zieht die Abnahme der relativen Oberfläche eine Änderung der Kohäsionskräfte nach sich. Ein indirekter Beweis ist beim Vergleich der gradkettigen metameren ω -Phenyldialkyläthern zu finden. Diese haben alle den gleichen relativen Molekölradius, und ihre Retentionswerte sind praktisch gleich. Die einzige Ausnahme macht der Benzylododecyläther. Das andersartige gaschromatographische Verhalten zeigt dessen Sonderstellung, die in einer intramolekularen Wirkung von Äthergruppe und Benzolring begründet ist, und durch die infrarot-spektroskopischen Ergebnisse deutlich wird. Insgesamt sind die Retentionswerte der Kohlenwasserstoffe auf unpolaren Säulen höher als die der Äther entsprechender Kettengliederzahl. Als Ursache kann die geringere Polarisierbarkeit der Äther angesehen werden, wobei das resultierende Defizit an Dispersionsenergie nicht durch die Wirkungen der polaren Gruppe ausgeglichen werden kann. Es ist noch zu erwähnen, daß die Oberflächenabhängigkeit der Kohäsionsenergie sich auch in der Kohlenwasserstoffreihe widerspiegelt.

Anders sieht es doch beim Übergang zu einer polaren Phase aus. Werden die Substanzen auf der polaren Polyäthylenglykol-Säule anstatt auf einer Apiezon L-Säule chromatographiert, so ist mit einer starken Veränderung der Kohäsionskräfte zu rechnen. Die Polarisierbarkeit der stationären Phase wird für jede Äthergruppe, die gegen eine CH_2 -Gruppe ausgetauscht wird, um

$10 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ oder insgesamt um etwa 15 % abnehmen. Gleichzeitig tritt ein zusätzliches Dipolmoment von etwa 1,18 Debye pro Äthergruppe hinzu. Dieses Dipolmoment läßt Orientierungs- und Induktionskräfte zwischen der stationären Phase und dem gelösten Molekül auftreten, die trotz der verringerten Dispersionsenergie zu einem Anwachsen der Kohäsionsenergie führen. Dies wird durch einen Anstieg der Retentionswerte offenbar, so daß im allgemeinen Äther auf polaren Säulen höhere Retentionswerte als die ihnen nahestehenden Kohlenwasserstoffe ähnlichen Molekulargewichts besitzen. Aus der Tabelle 21 wird ersichtlich, daß die relative Oberfläche der gelösten Moleküle auch in diesem Fall von Bedeutung ist, denn je kleiner der relative Radius ist, desto weniger stark machen sich diese Effekte bemerkbar (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21: Vergleich der $\log t_R$ -Werte mit den relativen Radien der Moleküle

Äther	log t_R -Werte *) auf		g-Wert **)
	Apiezon M	Carbowax 20 M	
n-Nonyl-n-decyl	- 0,052	+ 0,123	1
Pentyl-(3)-n-tetradecyl-	- 0,127	- 0,017	0,95
Heptyl-(3)-n-dodecyl-	- 0,178	- 0,087	0,91
Dodecyl-(6)-n-heptyl-	- 0,295	- 0,214	0,80
Benzyl-n-dodecyl-	- 0,041	+ 0,089	1
α -Äthylbenzyl-n-decyl-	- 0,276	- 0,276	0,88
α -Butylbenzyl-n-octyl-	- 0,347	- 0,357	0,81
α -Hexylbenzyl-n-hexyl-	- 0,357	- 0,387	0,78

*) vgl. Tabellen 6 und 7 **) vgl. Tabellen 17 und 18

Bei den verzweigten Benzyläthern führt eine längere Seitenkette zu einer sehr starken Abnahme der von den Dipolen ausgehenden Kräfte, so daß der Unterschied der Dispersionsenergien von polarer und unpolarer Phase eine größere Rolle

spielt. Die geringere Polarisierbarkeit der polaren Phase erklärt den zunächst überraschenden Effekt, daß bei starkem Verzweigungsgrad die Retentionswerte trotz der in die stationäre Phase eingebrachten Dipole absinken.

Die aus der Gaschromatographie abgeleitete Abhängigkeit von Kohäsionskraft und relativem Molekülradius, häufig summarisch als Abschirmung bezeichnet, werden wir nun bei der Diskussion der Dichte verwenden. Die Dichte und Molvolumina organischer Flüssigkeiten geben nur angenähert ein Bild über die Packungsdichte und den Raumbedarf wieder. Es hat jedoch nicht an Versuchen gefehlt, die Molvolumina aus den Inkrementen von Molekülteilen zu beschreiben. So sind wir der von J. Sickfeld⁵⁶⁾ angewandten Methode gefolgt, die Dichten von Äthern und Ätherestern aus additiven Bindungsgrößen zu berechnen. Nach diesem Verfahren haben wir den Wert $V_{30} = 20,92$ ml/mol bestimmt, der für Moleküle vom Typ $R_2HC-O-R$ gültig ist. Wie jedoch schon J. Sickfeld und W. Grunow³⁷⁾ zeigten, tritt auch bei der gleichen Zahl völlig gleichartiger Bindungen eine Molvolumenänderung auf Grund einer unterschiedlichen Stellung der polaren Gruppe in einer Kette auf. Dies führt zu Veränderungen in der Größe der Inkremente, so daß diese nur als Richtwerte zu verstehen sind.

Bei einer Berechnung der Molvolumina bleibt offen, welcher Anteil dem freien Raum zwischen den Molekülen und welcher dem Volumen der Moleküle zukommt. Es kann in erster Näherung gelten, daß der freie Raum von den Kohäsionskräften bestimmt wird. Diese lassen sich aus anderen Eigenschaften der Moleküle, z.B. aus dem Siedepunkt, abschätzen. Innerhalb einer homologen Reihe nehmen die Dispersionskräfte zu und werden dichtebestimmend, so daß die Enddichte denen der normalen Paraffine entspricht. Im Anfangsbereich der homologen Reihe spielen die Dipol- und Induktionskräfte noch eine entscheidende Rolle. Bei höheren Homologen sinkt mit steigendem Mo-

lekulargewicht der Abstand zwischen den Molekülen und steigt die Kohäsionsenergie an.

Häufig wird jedoch die Rolle der Kohäsionsenergie überschätzt. Beispielsweise liegen die Siedepunkte von Äthern unter denen der Kohlenwasserstoffe, während ihre Dichten vergleichsweise größer sind. Dieses Verhalten läßt sich nicht aus den Kohäsionseigenschaften erklären, wenn außeracht gelassen wird, daß die Volumina der einzelnen Moleküle für die Dichte von Bedeutung sind. Vor allem die Dichte der Moleküle, welche die Anfangsglieder von homologen Reihen bilden, werden durch das Verhältnis von Volumen und Molekulargewicht der Nicht-CH₂-Gruppen (z.B. CH₃-, -O-, -S-,), durch das Dichteinkrement der Fremdgruppe geprägt. W. Grunow konnte durch Studien an Kalottenmodellen ^{37,57,58,59)} die entscheidende Rolle des Eigenvolumens der Moleküle für die Dichte der Äther nachweisen. Dadurch, daß ein Sauerstoffatom mit größerem Molekulargewicht weniger Platz beansprucht als eine Methylengruppe, sinken die Molekülvolumina und steigen die Dichten der Äther im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen gleicher Kettengliederzahl. Auch in den von uns untersuchten Verbindungen stimmt die Reihenfolge der durch gaschromatographische Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse über die Kohäsionskräfte nicht mit der Abfolge der Dichten überein. Allgemein hatten wir gezeigt, daß von Molekülen metamerer Verbindungen mit einem kleineren relativen Radius geringere Kohäsionskräfte ausgehen. Andererseits verhielten sich die Dichten umgekehrt wie die relativen Molekülradien. Dies kommt beispielsweise in der Reihenfolge der α^t -Werte in der aliphatischen Ätherreihe zum Ausdruck. Auch bei den isomeren aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind höhere Dichte und niedrigerer Siedepunkt gepaart.

Um diese Erscheinungen zu erklären, betrachten wir wiederum den molekularen Aufbau der Flüssigkeiten. Gemeinhin werden die Moleküle in den theoretischen Überlegungen als Kugeln

angenommen, deren Inhalte durch die Summe der modifizierten van der Waalschen Radien und deren Masse durch die Molekulargewichte beschrieben werden. Für den Vergleich metamerer Verbindungen von unterschiedlichem Verzweigungsgrad, die nach jenen Vorstellungen durch die gleichen Kugeln zu beschreiben sind, haben wir die Kugel mit dem relativen Radius eingeführt, die ihrerseits ein Maß für die statistische Verteilung der möglichen Rotationskonformeren ist. Aus dieser Betrachtungsweise ist zu folgern, daß der relative Stoßdurchmesser der Molekülbewegung für stark verzweigte Moleküle ebenso wie das Trägheitsmoment kleiner ist, und daß deren Molekülkugeln ein kleineres Volumen haben und bei gleichem Molekulargewicht dichter erscheinen. Die stärker verzweigten Moleküle haben gegenüber weniger verzweigten gleicher Dichte einen geringeren Platzbedarf. So ist es erklärlich, daß auch bei einer Abnahme der Kohäsionskräfte die Dichte steigen kann. Dies ist bei isomeren Verbindungen dann der Fall, wenn die Größe des durch die stärkere Verzweigung erfüllten Raums kleiner ist als es die Abnahme der Kohäsionsenergie verlangt. Dieses Gleichgewicht zwischen Kohäsionskräften und erfülltem Volumen wird in der aromatischen Reihe besonders deutlich. Bei den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten α -alkylierten Benzyläthern nehmen die Kohäsionskräfte (charakterisiert durch die $\log t_R$ -Werte) mit steigender Länge der Seitenkette ab, was zu einer Dichteverringering durch Zunahme des freien Volumens führen sollte. Andererseits wird auch der relative Molekülradius (charakterisiert durch die g -Werte) geringer und sollte eine Erhöhung der Dichte durch Verringerung des besetzten Volumens bewirken.

Tabelle 22: Dichte im Vergleich zu gaschromatographischen Daten und dem relativen Radius

Benzyläther	D_4^{20}	$\log t_R$ -Werte *)	g-Wert **)
n-Dodecyl-	0,8882	- 0,041	1
α -Äthyl-n-decyl-	0,8772	- 0,276	0,88
α -Butyl-n-octyl-	0,8804	- 0,347	0,81
α -Hexyl-n-hexyl-	0,8825	- 0,357	0,78

*) vgl. Tabelle 7

**) vgl. Tabelle 19

Diese Effekte werden in der aliphatischen Reihe weniger deutlich, weil hier die Kohäsionskräfte weniger abrupt auf eine Verzweigung reagieren und nur allmählich zu einem Grenzwert führen. Daher überwiegt hier die Dichtezunahme auf Grund der Verzweigung.

Die Viskosität der Äther in der aliphatischen Reihe lieferte in der Darstellung der $\log \eta$ ($1/T$) nahezu parallele Kurven, die sich einer Geraden stark annäherten. Die Steigung war in allen Fällen praktisch gleich. Die Höhenlage der Kurven war jedoch unterschiedlich und folgte der Reihenfolge der relativen Radien. Dementsprechend zeigten die unverzweigten ω -Phenyl-dialkyläther mit unterschiedlicher Stellung des Sauerstoffatoms wegen ihres gleichen relativen Radius und ähnlicher Kohäsionsenergie praktisch gleich $\log \eta$ ($1/T$) Kurven. Bei den α -verzweigten Benzyläthern entsprach die Viskosität bei höherer Temperatur der Reihenfolge der relativen Radien, während bei tiefer Temperatur eine Umkehr der Viskositätsfolge auftrat. Dieses Verhalten kann in der Kohlenwasserstoffreihe ebenso beobachtet werden und ist bei starker Verzweigung nicht auf die aromatische Reihe beschränkt. Es liegt jedoch kein verständlicher Grund vor, gerade bei verzweigten Molekülen eine größere Energie des Fließens auf Grund von Assoziatbil-

dungen anzunehmen. Auch bei einer Betrachtung des viskosen Fließens in Abhängigkeit vom freien Volumen, d.h. von Dichten und relativen Radien, führt zu dem Ergebnis, daß bei niedriger wie bei höherer Temperatur die Viskosität mit dem relativen Radius und der Kohäsionsenergie im Einklang stehen müßte.

Es wurden deshalb die Überlegungen von D.B. Davies und A.J. Matheson ⁴⁵⁾ aufgegriffen und auf verzweigte Moleküle erweitert. In der Theorie wurde angenommen, daß die Viskosität sich nur dann durch eine Arrhenius-Gerade darstellen läßt, wenn zwischen den Platzwechseln der Moleküle Rotationen um alle Achsen der Moleküle erfolgen können. Ebene Moleküle, z.B. Benzol, führen bei tiefen Temperaturen nur Rotationen um zwei Achsen aus und zeigen hinsichtlich der Viskosität eine Abweichung von der Arrhenius-Geraden. Es wird aus unseren Ergebnissen und den Literaturwerten verallgemeinert, daß eine Arrhenius-Gerade nur dann auftritt, wenn keine Rotationshemmungen vorliegen. Treten Rotationshemmungen beim Unterschreiten einer Grenztemperatur auf, so findet eine Erhöhung der Energie des viskosen Fließens statt, die sich innerhalb dieses Bereichs durch eine größere Steilheit der $\log \eta$ ($1/T$)-Kurve äußert und in der Gesamtkurve als Durchbiegung sichtbar wird. Sind sämtliche Rotationsfreiheitsgrade schon im festen Zustand angeregt, z.B. bei kleinen und rotationssymmetrischen Molekülen, so gilt die Arrhenius-Gleichung vom Siedepunkt bis in das Gebiet der unterkühlten Schmelze, ein Verhalten, das auch experimentell nachgewiesen ist.

8. Zusammenfassung

Es wurden 30 Äther dargestellt, wobei es sich teilweise um α -äthylverzweigte Dialkyläther handelte, die verschiedenen homologen Reihen angehörten. Der andere Teil bestand aus Äthern mit 20 Kettengliedern, die mit einem Phenylrest verknüpft waren. Neben α -alkylierten Benzyläthern und phenylsubstituierten Dialkyläthern wurden ortho- und para-alkylierte Phenylalkyläther synthetisiert.

Infrarotspektroskopisch wurde der Einfluß von Substituenten auf die Valenz- und Deformationsschwingungen der Äthergruppe untersucht. Die Bandenlage der Valenzschwingungen reagierte auf eine α -Verzweigung durch ein Absinken von der Normallage zu niederen Wellenzahlen, von 1115 cm^{-1} auf 1090 cm^{-1} . Ein Einfluß des Phenylrestes auf die Ätherschwingung trat nicht auf, wenn der Benzolring durch mehr als ein Kohlenstoffatom von der Äthergruppe entfernt war. Die elektromere Wechselwirkung beim Benzylalkyläther verschob die Ätherfrequenz um etwa 10 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen, und die α -Verzweigung erniedrigte sie in den 1090 cm^{-1} Bereich. Sterische Hinderungen betrafen die ortho-ständigen Wasserstoffatome und machten sich in der nicht-ebenen Wasserstoffschwingung bei 750 cm^{-1} bemerkbar. Sterische Hinderungen wurden auch bei den ortho-alkylierten Phenylalkyläthern beobachtet, wobei sie sich in einer Verringerung der Frequenzen von Valenz- und Deformationsschwingungen äußerten. Im fernereren Infrarot hatten die verzweigten aliphatischen und die unverzweigten, phenylgruppenhaltigen Dialkyläther keine charakteristischen Unterschiede gegenüber den Kohlenwasserstoffen. Eine Bande bei 460 cm^{-1} wurde der (COC)-Deformationsschwingung und eine bei 600 cm^{-1} der Kettenschwingung von Kohlenstoffatomen zugeordnet, die einer Ätherbindung benachbart waren. Der Benzyläther zeigte eine charakteristische Kettendeformationsschwingung bei 610 cm^{-1} ,

die bei α -Substitution sich zu größeren Wellenzahlen verschob, so daß die Ringdeformationsschwingung bei 614 cm^{-1} klar erkennbar wurde. Im Bereich der Deformationsschwingungen der Äthergruppe bei 500 cm^{-1} traten zwei intensive Banden auf, die auf die Masse des Substituenten durch eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen reagierten.

Durch gaschromatographische Untersuchungen wurde eine geringere Polarität der mittelständigen Äthergruppen gegenüber denen in der Nähe des Kettenendes ermittelt, wobei eine α -Verzweigung durch Alkylgruppen die Auswirkung des Ätherdipols weiter herabsetzte. Die höhere Polarität des Benzylalkyläthers ließ sich im Vergleich mit den ω -Phenyl-dialkyläthern nachweisen, ebenso wie der die Kohäsionsenergie vermindernde Einfluß einer α -Alkylverzweigung. Diese wirkte sich auch in einer sterischen Hinderung aus, die eine optimale intermolekulare Wechselwirkung mit dem Benzolring beeinträchtigte. Para-alkylierte Phenylalkyläther erwiesen sich stärker polar als die entsprechenden Orthoverbindungen. Im Fall der 2.6-Dimethyl- und o-tert.-Butylphenylalkyläther wurde eine sterische Hinderung zwischen Ringsystem und Seitenkette wahrscheinlich gemacht.

Zur Diskussion der Dichten und Viskositäten wurde ein Vergleich der relativen Molekülradien geknäulter Äther angestellt. Dazu wurde die Summe aller Quadrate der in den geknäulten Molekülen vorliegenden Atomabstände berechnet, wobei die Einhaltung des Tetraederwinkels berücksichtigt wurde.

Die Dichte verzweigter Dialkyläther war höher als die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Durch Auftragen der Werte homologer Verbindungen gegen die reziproken Kettengliederzahlen resultierten Geraden, deren Anstiege größer als die der unverzweigten Äther und die der verzweigten

Kohlenwasserstoffe waren. Diese Erscheinungen wurden durch eine verringerte Polarität und eine Abnahme der relativen Molekülradien erklärt. Während die Äther von ω -Phenylalkoholen sich wie unverzweigte Dialkyläther verhielten und mit zunehmender Mittelstellung der Äthergruppe einen geringen Abfall der Dichte zeigten, bewirkte eine α -Verzweigung der Benzyläther eine starke Verringerung der Dichte. Die Ursache wurde in der sterischen Hinderung des Benzolrings gesehen, die sich in einer Verminderung der Kohäsionsenergie auswirkte. Bei einer Vergrößerung der Verzweigung machte der geringere relative Molekülradius diesen Effekt teilweise wett. Die Dichten der alkylierten Alkoxyphenole waren weniger gut überschaubar. Die Molekülradien und die Polaritäten erwiesen sich als wenig unterschiedlich, jedoch wurden auch hier größere Dichten festgestellt, wenn Moleküle bei gleicher Polarität geringere relative Molekülradien besaßen.

Die Viskositäten verzweigter aliphatischer Dialkyläther folgten im Temperaturdiagramm nahezu der Arrhenius-Gleichung. Eine größere Viskosität wurde bei isomeren Verbindungen dann gefunden, wenn die Moleküle einen größeren relativen Radius besaßen. Endständig phenylierte Dialkyläther gleichen Molekulargewichts hatten praktisch die gleiche Viskosität. Bei α -alkylverzweigten Benzyläthern entsprach die Reihenfolge der Viskositäten nur bei höheren Temperaturen den relativen Molekülradien, während bei niedrigeren Temperaturen eine Umkehr der Viskositätsfolge beobachtet wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde an den ortho-alkylierten Phenylalkyläthern festgestellt. Es wurde daher angenommen, daß das Viskosität-Temperaturverhalten in erster Linie von der Geometrie der Äther bestimmt wird. Es scheint, daß nur Moleküle ohne sterische Hinderungen der Arrhenius-Gleichung folgen. Moleküle mit sterischen Hinderungen sollten dann erst eine ihrem relativen Molekülradius entsprechende Vis-

kosität zeigen, wenn durch eine Temperaturerhöhung die hindernde Energiebarriere überwunden ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Viskosität

Die Bestimmung der kinematischen Viskosität erfolgte mit einem durch Wasser geeichten Freiflußviskosimeter nach Umstätter (DIN 53 013, Radius der Kapillare 0,05 cm) bei Temperaturen von 20°C, 50°C und 90°C. Die eingefüllte Menge betrug jeweils 10 ml, das Kugelvolumen betrug 1 ml, die Meßwerte sind das Mittel von 10 Einzelmessungen.

Dichte

Die Dichten wurden in 5 ml- bzw. 10 ml-Pyknometer durch Mittelung von jeweils 5 Einzelmessungen gemäß DIN 12 795 bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 20°C in einem klimatisierten Raum ($20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$), bei höheren Temperaturen in einem wasserumspülten Temperiergefäß. Die Innentemperatur wurde mit einem geeichten $0,1^\circ\text{C}$ Thermometer unter Berücksichtigung der Fadenkorrektur gemessen.

Gaschromatographie

Die Untersuchungen wurden an Gaschromatographen F6/HF und F7/HF (Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co.) mit Flammenionisations- und Hitzdrahtdetektor durchgeführt. Die Säulen mit Glaskugeln als Trägermaterial wurden aus silberverspiegeltem Kupferrohr selbst gefertigt. Die anderen Retentionsvolumina sind an einer käuflichen Säule (P.E. 158-32-059, 15 % Apiezon M auf Celite 545) ermittelt worden.

Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Filter-Gitter-Spektrometers der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer Typ 521 zwischen

3900 cm^{-1} und 250 cm^{-1} registriert. Die Lage der diskutierten Banden wurde an der Wellenzahlsskala abgelesen. Die Eichung erfolgte am Polystyrolspektrum und an atmosphärischen Banden.

Darstellung der höheren Alkylbromide

Etwa 100 g des betreffenden höheren Alkohols wurden in einem 250 ml-Dreihalskolben, versehen mit Einleitungskapillare, eintauchendem Thermometer und einer absteigenden Destillationsapparatur, bis zum gelinden Sieden oder maximal 140°C erhitzt. Bromwasserstoff, der durch Auftropfen von Brom auf siedendes Tetralin erzeugt und mit Tetralin gewaschen worden war, wurde zunächst auf, später in die erwärmte Flüssigkeit bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei fand die Umsetzung statt, was sich durch übergehendes Reaktionswasser bemerkbar machte. Nach Abkühlung wurde das braungefärbte Reaktionsprodukt an einer Destillationsapparatur erhitzt, bis der gelöste Bromwasserstoff vertrieben und fast alles Reaktionswasser übergegangen war. Das Rohprodukt wurde über zerstoßenem Calciumchlorid getrocknet und nach Abfiltrieren zweimal im Vakuum fraktioniert. Die Substanzen wurden anhand ihrer Infrarotspektren identifiziert und auf die Abwesenheit von Alkoholen geprüft. Die Brechungsindices wurden mit denen der Literatur verglichen. Die Ausbeuten betrugen etwa 85 - 90 % der Theorie.

Darstellung der verzweigten Alkohole

Aus 0,55 Mol Äthylbromid (im Falle der verzweigten Benzylalkohole entsprechend Butyl- oder Hexylbromid), gelöst in 300 ml wasserfreiem Äther und 0,5 Mol Magnesiumspänen (12 g), wurde in einem 1 l-Dreihalskolben eine Grignard-Lösung her-

gestellt und unter Eiskühlung eine Lösung von 0,4 Mol des entsprechenden Aldehyds in 200 ml wasserfreiem Äther hinzugeotropft. Anschließend wurde noch zwei Stunden am Rückfluß gekocht, die Additionsverbindung im Eis-Kochsalz-Bad gekühlt und vorsichtig mit Eiswasser zersetzt. Nach Versetzen mit Salzsäure löste sich das ausgefällte Hydroxid auf. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung dreimal mit 50 ml Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Phasen waren nach Waschen mit 0,5%iger Natronlauge säurefrei und nach Waschen mit Wasser neutral und wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers konnte das verbleibende Öl im Wasserstrahlvakuum destilliert und die Hauptfraktion rektifiziert werden. Die Reaktionsprodukte wurden durch ihre Infrarot-Spektren identifiziert und ihre Brechungsindices mit denen der Literatur verglichen.

Tabelle E I: Mengen und Ausbeuten bei der Darstellung der Alkohole

Alkohole	Aldehyd	Alkylbromid	Ausbeute in % der Theorie
Pentanol- (3)	23 g Propion-	60 g Äthyl-	58
Hexanol- (3)	23 g Propion-	68 g Propyl-	67
Heptanol- (3)	23 g Propion-	75 g Butyl-	63
Dodecanol- (6)	40 g Capron-	93 g Heptyl-	46
1-Phenylpropanol- (1)	42 g Benz-	60 g Äthyl-	52
1-Phenylpentanol- (1)	42 g Benz-	75 g Butyl-	71
1-Phenylheptanol- (1)	42 g Benz-	90 g Hexyl-	68

Darstellung der Äther

In einem Dreihals-Rundkolben wurden 0,2 Mol krustenfreies Natrium in einer Toluol/Xylol-Mischung (1:2) bis zum Schmelzen des Natriums erhitzt und unter heftigem Schütteln abge-

kühlt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde vom entstandenen Natriumgrieß abdekantiert und 0,22 Mol des entsprechenden Alkohols *) in 50 ml wasserfreiem Äther gelöst hinzugefügt. Es wurden ein KPG-Rührer und ein Rückflußkühler aufgesetzt. Unter Rühren wurde solange erhitzt, bis sich das Alkoholat vollständig umgesetzt hatte. Anschließend wurden 0,25 Mol des entsprechenden Alkylbromids zugegeben, der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt und der Äther langsam abdestilliert, bis ein pastöser Brei im Reaktionskolben verblieb. Nach Zugabe von 20 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurde die Reaktionstemperatur unter weiterem Rühren auf etwa 140°C gesteigert und durch ein in das Reaktionsgemisch eintauchendes Thermometer kontrolliert.

Nach drei Stunden wurde abgekühlt, filtriert und das überschüssige Dimethylformamid durch eine Vakuumdestillation entfernt. Das verbleibende Öl wurde in 100 ml Petroläther aufgenommen und dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über zerstoßtem Calciumchlorid getrocknet und nach einer Filtration abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde fraktioniert destilliert, die Hauptfraktion über 500 mg Natrium gekocht und über eine kurze Kolonne im Vakuum (1 - 2 Torr) rektifiziert.

Ausbeuten: 48 - 62 % der Theorie

*) Im Falle des Dodecanols-(6) wurde 2/3 der vorgeschriebenen Menge eingesetzt.

Tabelle E II: Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Ä t h e r	S	M	% C/% H	
			theoretisch	gefunden
Butyl-2-decyl-	$C_{14}H_{30}O$	214,38	78,42/14,10	78,45/14,0
Butyl-2-dodecyl-	$C_{16}H_{34}O$	242,43	79,28/14,12	78,9 /14,1
Butyl-2-tetradecyl-	$C_{18}H_{38}O$	270,48	79,92/14,16	79,8 /14,1
Pentyl-3-decyl-	$C_{15}H_{32}O$	228,40	78,86/14,12	79,0 /14,1
Pentyl-3-dodecyl-	$C_{17}H_{36}O$	256,46	79,60/14,15	79,4 /14,0
Pentyl-3-tetradecyl-	$C_{19}H_{40}O$	284,51	80,21/14,17	80,1 /14,2
Pentyl-3-hexadecyl-	$C_{21}H_{44}O$	312,56	80,69/14,19	80,6 /14,3
Hexyl-3-decyl-	$C_{16}H_{34}O$	242,43	79,28/14,12	79,1 /14,1
Hexyl-3-dodecyl-	$C_{18}H_{38}O$	270,48	79,92/14,16	80,2 /14,2
Hexyl-3-tetradecyl-	$C_{20}H_{42}O$	298,54	80,47/14,18	80,6 /14,2
Hexyl-3-hexadecyl-	$C_{22}H_{46}O$	326,58	80,90/14,20	81,0 /14,3
Heptyl-3-decyl-	$C_{17}H_{36}O$	256,46	79,60/14,15	79,5 /14,4
Heptyl-3-dodecyl-	$C_{19}H_{40}O$	284,51	80,21/14,17	80,2 /14,2
Heptyl-3-tetradecyl-	$C_{21}H_{44}O$	298,54	80,69/14,19	80,7 /14,3
α -Pentyl-diheptyl-	$C_{19}H_{40}O$	284,51	80,21/14,17	80,3/ 14,2
Benzyl-dodecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,55/11,6
β -Phenyläthyl-undecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,35/11,6
γ -Phenylpropyl-decyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,4 /11,8
ϵ -Phenylamyl-octyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	83,0 /11,6
α -Äthylbenzyl-decyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,8 /11,5
α -Butylbenzyl-octyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,2 /11,4
α -Hexylbenzyl-hexyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,7 /11,7
p-Kresyl-dodecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	83,0 /11,7
o-Kresyl-dodecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,3 /11,3
p-Äthylphenyl-undecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,9 /11,6
o-Äthylphenyl-undecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,85/11,7
p-tert.-Butylphenyl-nonyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,5 /11,9
o-tert.-Butylphenyl-nonyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,4 /11,7
2.4-Dimethylphenyl-undecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,7 /11,4
2.6-Dimethylphenyl-undecyl-	$C_{19}H_{32}O$	276,46	82,54/11,67	82,6 /12,1

Tabelle E III: Viskositäten der untersuchten Verbindungen

Ä t h e r	ν_{20} [cSt]	ν_{50} [cSt]	ν_{90} [cSt]
Butyl-2-decyl-	2,928	1,722	1,055
Butyl-2-dodecyl-	4,299	2,360	1,360
Butyl-2-tetradecyl-	6,103	3,137	1,720
Pentyl-3-decyl-	3,154	1,803	1,093
Pentyl-3-dodecyl-	4,882	2,577	1,463
Pentyl-3-tetradecyl-	6,753	3,427	1,820
Pentyl-3-hexadecyl-	9,549	4,494	2,286
Hexyl-3-decyl-	3,912	2,117	1,133
Hexyl-3-dodecyl-	5,662	2,832	1,568
Hexyl-3-tetradecyl-	7,557	3,584	1,883
Hexyl-3-hexadecyl-	10,761	4,851	2,406
Heptyl-3-decyl-	4,776	2,443	1,371
Heptyl-3-dodecyl-	6,696	3,237	1,833
Heptyl-3-tetradecyl-	8,920	4,098	2,117
α -Pentyl-diheptyl-	6,483	3,044	1,583
Benzyl-dodecyl-	7,715	3,774	1,973
β -Phenyläthyl-undecyl-	8,263	3,882	2,002
γ -Phenylpropyl-decyl-	8,104	3,812	1,974
ϵ -Phenylamyl-octyl-	8,003	3,740	1,927
α -Äthylbenzyl-decyl-	9,071	3,877	1,898
α -Butylbenzyl-octyl-	10,018	4,021	1,869
α -Hexylbenzyl-hexyl-	10,206	4,058	1,851
p-Kresyl-dodecyl-	8,196	3,570	1,771
o-Kresyl-dodecyl-	7,855	3,406	1,696
p-Äthylphenyl-undecyl-	9,810	4,362	2,121
o-Äthylphenyl-undecyl-	-	-	-
p-tert.-Butylphenyl-nonyl-	15,345	5,647	2,779
o-tert.-Butylphenyl-nonyl-	15,719	5,357	2,226
2.4-Dimethylphenyl-undecyl-	11,173	4,649	2,119
2.6-Dimethylphenyl-undecyl-	10,998	4,534	2,149

Tabelle E IV: Brechungsindices und Dichten der untersuchten Verbindungen

Ä t h e r	n_D^{20}	D_4^{20}	D_4^{50}	D_4^{70}/D_4^{90} *)
Butyl-2-decyl-	1,4256	0,7987	0,7757	0,7613
Butyl-2-dodecyl-	1,4310	0,8048	0,7822	0,7679
Butyl-2-tetradecyl-	1,4355	0,8091	0,7876	0,7735
Pentyl-3-decyl-	1,4314	0,8085	0,7895	0,7761
Pentyl-3-dodecyl-	1,4350	0,8129	0,7936	0,7792
Pentyl-3-tetradecyl-	1,4385	0,8162	0,7963	0,7819
Pentyl-3-hexadecyl-	1,4414	0,8180	0,7971	0,7826
Hexyl-3-decyl-	1,4333	0,8167	0,7957	0,7814
Hexyl-3-dodecyl-	1,4371	0,8200	0,7987	0,7849
Hexyl-3-tetradecyl-	1,4420	0,8224	0,8027	0,7891
Hexyl-3-hexadecyl-	1,4438	0,8251	0,8046	0,7913
Heptyl-3-decyl-	1,4346	0,8110	0,7890	0,7745
Heptyl-3-dodecyl-	1,4382	0,8160	0,7962	0,7816
Heptyl-3-tetradecyl-	1,4414	0,8172	0,7973	0,7829
α -Pentyl-diheptyl-	1,4376	0,8129	0,7937	0,7778
Benzyl-dodecyl-	1,4799	0,8882	0,8705	0,8442
β -Phenyläthyl-undecyl-	1,4782	0,8860	0,8663	0,8392
γ -Phenylpropyl-decyl-	1,4772	0,8839	0,8618	0,8360
ϵ -Phenylamyl-octyl-	1,4810	0,8888	0,8695	0,8438
α -Äthylbenzyl-decyl-	1,4740	0,8772	0,8582	0,8320
α -Butylbenzyl-octyl-	1,4760	0,8804	0,8613	0,8330
α -Hexylbenzyl-hexyl-	1,4775	0,8825	0,8639	0,8370
p-Kresyl-dodecyl-	1,4869	0,8960	0,8762	0,8486
o-Kresyl-dodecyl-	1,4875	0,8977	0,8780	0,8504
p-Äthylphenyl-undecyl-	1,4868	0,8929	0,8693	0,8542
o-Äthylphenyl-undecyl-	1,4845	0,8908	0,8639	0,8496
p-tert.-Butylphenyl-nonyl-	1,4869	0,8922	0,8684	0,8535
o-tert.-Butylphenyl-nonyl-	1,4895	0,8975	0,8741	0,8591
2.4-Dimethylphenyl-undecyl-	1,4884	0,8946	0,8710	0,8559
2.6-Dimethylphenyl-undecyl-	1,4833	0,8921	0,8694	0,8547

*) D_4^{70} für aliphatische, D_4^{90} für aromatenhaltige Äther

10. Literaturverzeichnis

- | | |
|---|--|
| 1) R. RIEMSCHEIDER u. P. GROSS | Mh. Chem. <u>90</u> , 783 (1959) |
| 2) R. RIEMSCHEIDER u.
H.J. KÖTZSCH | Mh. Chem. <u>90</u> , 787 (1959) |
| 3) R. RIEMSCHEIDER u.
H.J. KÖTZSCH | Mh. Chem. <u>91</u> , 41 (1960) |
| 4) R. RIEMSCHEIDER | Mh. Chem. <u>93</u> , 922 (1962) |
| 5) R. RIEMSCHEIDER u.
J. SICKFELD | Mh. Chem. <u>93</u> , 933 (1962) |
| 6) R. RIEMSCHEIDER, O. GÖHRING,
P. GROSS, A. ROOK, K. BRENDEL
u. F. FARIA | Mh. Chem. <u>96</u> , 147 (1965) |
| 7) R. RIEMSCHEIDER u.
G.A. HOYER | Mh. Chem. <u>99</u> , 642 (1968) |
| 8) R. RIEMSCHEIDER u.
G.A. HOYER | Fette, Seifen, Anstrich-
mittel <u>71</u> , 296 (1969)
Erdöl und Kohle <u>21</u> , 540 (1968)
Recueil Trav.chim. Pays-Bas
<u>67</u> , 813 (1948), <u>67</u> , 826 (1948) |
| 9) J. SMITTENBERG u. D. MULDER | Ber. Bunsenges. phys. Chem.
<u>70</u> , 918 (1966) |
| 10) G. GEISELER, H. KESSLER,
J. FRUWERT | Selected Values of Physical and
Thermodynamic Properties of
Hydrocarbons and related
Compounds, American Petroleum
Institute, Research Project 44,
Carnegie Press, Pittsburg 1953 |
| 11) F.D. ROSSINI | Handbuch der organischen Chemie,
Hauptwerk und Ergänzungswerke
Dissertation, Freie Universität
Berlin 1960 |
| 12) BEILSTEIN | Liebigs Ann. Chem. <u>685</u> , 49 (1965) |
| 13) P. GROSS | Einführung in die theoretische
organische Chemie, 1959,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. |
| 14) P. STUDDT | Zahlenwerte und Funktionen
6. Auflage I/3, 14206 |
| 15) H.A. STAAB | |
| 16) LANDOLT-BÖRNSTEIN | |

- 17) P. STUDT
 - 18) L.J. BELLAMY
 - 19) R. RIEMSCHEIDER u.
W.M. SCHNEIDER
 - 20) H.A. ORY
 - 21) H.H. ZEISS u. M. TSUTSUI
 - 22) H. FARNOW
 - 23) W.H.T. DAVISON
 - 24) F.F. BENTLEY u. E.F. WOLFARTH
 - 25) M.T. DONNEAU
 - 26) J.E. KATON
 - 27) M. MARGOSHES u. V.A. FASSEL
 - 28) W.R. McWHINNIE u. R.C. POLLER
 - 29) E.B. WILSON
 - 30) R.J. JAKOBSEN u. F.F. BENTLEY
 - 31) J.C. HAWKES u. A.J. NEALE
 - 32) A.R.H. COLE u. A.J. MICHELE
 - 33) W. HEINEN
 - 34) A.J. BATSCINSKI
 - 35) H. UMSTÄTTER
 - 36) R. RIEMSCHEIDER u. P. GROSS
 - 37) W. GRUNOW
 - 38) H. EYRING u.
J.O. HIRSCHFELDER
 - 39) H. EYRING u. J.F. KINCAID
 - 40) A.K. DOOLITTLE
 - 41) M.H. COHEN u. D. TURNBULL
 - 42) P.B. MACADO u. T.A. LITOVITZ
 - 43) H.D. WEYMANN
- Liebigs Ann. Chem. 693, 90 (1966)
The Infrared Spectra of
Complex Molecules, Methuen & Co.
Ltd., London, 2nd Edition, 1958
- Mh. Chem. 90, 510 (1959)
Anal. Chem. 32, 509 (1960)
J. Amer. Chem. Soc. 75, 897 (1953)
Dragoco Bericht Nov. 1960
J. Chem. Soc. (London) 1955, 3270
Spectrochim. Acta 15, 165 (1959)
Comp.Rend. 239, 1480 (1954)
ASD-TDR-62-743, Wright-
Patterson Air Force Base,
Ohio (1962)
Spectrochim. Acta 7, 14 (1955)
Spectrochim. Acta 22, 501 (1966)
Phys. Rev. 45, 706 (1934)
Appl. Spectroscopy 18, 88 (1964)
Spectrochim. Acta 16, 637 (1960)
Spectrochim. Acta 20, 739 (1964)
Recueil Trav. Chim. Pays-Bas
82, 859 (1963)
Z. physik. Chem. Abt. A 84,
643 (1913)
Erdöl und Kohle 8, 791 (1955)
Mh. Chem. 91, 48 (1960)
Dissertation, Freie Universität
Berlin 1966
J. physic. Chem. 41, 249 (1937);
J. chem. Physics 6, 620 (1938)
J. appl. Physics 22, 1031, 1471
(1951)
J. chem. Physics 31, 1164 (1959)
J. chem. Physics 42, 245 (1965)
Kolloid Z. 181, 131 (1962)

- 44) A.R. UBBELOHDE Angew. Chem. 77, 614 (1967)
- 45) D.B. DAVIES u. A.J. MATHESON J. Chem. Physics 45, 1000 (1966)
Trans.Farad.Soc. 63, 596 (1967)
Trans.Farad.Soc. 64, 216 (1968)
- 46) K.H. RUMPF Erdöl und Kohle 20, 276 (1967)
- 47) A.W. SCHMIDT u. A. GROSSER Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 829 (1942)
- 48) P. DEBYE J. chem. Physics 14, 636 (1946)
- 49) B. ZIMM u. W. STOCKMEYER J. chem. Physics 17, 1301 (1949)
- 50) B. ZIMM u. R. KILB J. Polymer Sc. 37, 19 (1959)
- 51) K. ALTENBURG Z. Kolloidchem. 178, 112 (1961)
Z. Kolloidchem. 189, 144 (1963)
- 52) H. EYRING Phys. Rev. 39, 746 (1932)
- 53) K. ALTENBURG Z. Chem. 2, 329 (1962)
- 54) K. ALTENBURG Z. physik. Chem. (Leipzig)
228, 120 (1965)
- 55) O.E. SCHUPP III (Editor) Compilation of Gaschromatographic
Data, ASTM Data Series
Publication No. DS 25A
Philadelphia
- 56) R. RIEMSCHEIDER u.
J. SICKFELD Fette, Seifen, Anstrichmittel
71, 478 (1969)
Fette, Seifen, Anstrichmittel
71, 637 (1969)
- 57) H.A. STUART Z. physik. Chem. Abt B
27, 350 (1935)
- 58) G. BRIEGLEB Fortschr. chem. Forsch.
1, 642 (1950)
- 59) G. BRIEGLEB Houben-Weyl, Methoden der
organischen Chemie, 4. Aufl. 3/1,
545 (1955)

Lebenslauf

24. 5. 1931 geboren in Essen
Eltern: Siegfried und Selma Groß geb. Zienau
- 1937 - 1941 Besuch der Volksschule in Essen-Margarethenhöhe
- 1941 - 1950 Besuch der Oberschule:
Goethe-Oberschule in Essen (1941-1945),
Lindenberg/Allgäu (1945),
Neukirchen/Ndrh. (1946)
Homberg/Ndrh. (1947-1950)
- 1950 Abitur am math.-nat. Gymnasium
Homberg/Ndrh.
- 1950 - 1951 Arbeit zur Finanzierung des Studiums
- 1951 - 1955 Chemie-Studium in Köln und Nebentätigkeit
in der chemischen Industrie und der Stahl-
industrie
- 1956 - 1962 Studium an der Freien Universität Berlin,
ab 1961 Hilfsassistent
Akademische Lehrer:
Profs. Broser, Jahr, Lautsch, Mehnert,
Plieth, Riemschneider, Schenk, Stranski,
Ueberreiter, Vetter.
Diplomarbeit: "Über die selektive Abspal-
tung von S-Schutzgruppen bei S,N-geschützten
L-Cysteinpeptidestern"
Diplom-Hauptprüfung.
- ab 1962 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Bundes-
anstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin,
seit 1966 Leiter des Laboratoriums "Analyse
organischer Stoffe", seit 1967 Beamter.
Mitarbeiter in nationalen und internationalen
Normenausschüssen.
Veröffentlichungen über Analyse von Kunst-
stoffen und Anwendung von Substanzen mit
flüssig-kristalliner Phase in der Material-
prüfung
- 1965 - 1971 Anfertigung der vorliegenden Dissertation

